



**You have downloaded a document from
RE-BUŚ
repository of the University of Silesia in Katowice**

Title: Właściwości roztworów stałych na bazie niobianu sodowo-potasowego $\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5}(\text{Nb}_{1-x}\text{Sb}_x)\text{O}_3$ oraz $\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5}(\text{Nb}_{1-x}\text{Sb}_x)\text{O}_3+0.5\%\text{mol MnO}_2$

Author: Ireneusz Faszczyński

Citation style: Faszczyński Ireneusz. (2019). Właściwości roztworów stałych na bazie niobianu sodowo-potasowego $\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5}(\text{Nb}_{1-x}\text{Sb}_x)\text{O}_3$ oraz $\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5}(\text{Nb}_{1-x}\text{Sb}_x)\text{O}_3+0.5\%\text{mol MnO}_2$. Praca doktorska. Katowice : Uniwersytet Śląski

© Korzystanie z tego materiału jest możliwe zgodnie z właściwymi przepisami o dozwolonym użytku lub o innych wyjątkach przewidzianych w przepisach prawa, a korzystanie w szerszym zakresie wymaga uzyskania zgody uprawnionego.



UNIwersytet ŚLĄSKI
W KATOWICACH



Biblioteka
Uniwersytetu Śląskiego



Ministerstwo Nauki
i Szkolnictwa Wyższego

UNIwersytet Śląski
Wydział Informatyki i Nauki o Materiałach

PRACA DOKTORSKA

mgr Ireneusz Faszczyński

**Właściwości roztworów stałych na bazie
niobianu-potasowego $\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5}(\text{Nb}_{1-x}\text{Sb}_x)\text{O}_3$ oraz
 $\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5}(\text{Nb}_{1-x}\text{Sb}_x)\text{O}_3 + 0.5\% \text{mol MnO}_2$**

Promotor: dr hab. Jan Suchanicz, prof. UP
Promotor pomocniczy: dr inż. Piotr Czaja

Sosnowiec 2019

Podziękowania

Jestem wdzięczny wszystkim, którzy wsparli mnie podczas tej doktorskiej przygody.

Pragnę złożyć serdeczne podziękowania Panu prof. dr. hab. Janowi Suchaniczowi za nieocenioną pomoc udzieloną w trakcie przygotowywania pracy doktorskiej. Opieka merytoryczna Pana Profesora, cenne uwagi i sugestie były motywacją do nowego spojrzenia na problematykę badawczą w mojej pracy.

Słowa wdzięczności kieruję w stronę promotora pomocniczego Pana dr. inż. Piotra Czai za niesłabnące wsparcie oraz cenny czas, który dla mnie poświęcił. Jego życzliwość i przychylność była mi niezwykle pomocna w najtrudniejszych momentach.

Moja praca nie powstałaby bez otwartości i wielkiej pomocy pracowników UP w Krakowie. W tym miejscu chciałbym wyrazić swoją szczególną wdzięczność Pani dr hab. Dorocie Sitko, prof. UP, Panu dr. Krzysztofowi Koniecznemu oraz Pani mgr Kamili Kluczewskiej - Chmielarz za niezastąpioną pomoc w wykonaniu pomiarów laboratoryjnych i kreatywne podejście do mojej pracy.

Chciałbym również podziękować rodzinie oraz przyjaciołom za wsparcie, a zarazem podkreślić olbrzymią rolę moich najbliższych w czasie tych siedmiu lat.

Rodzicom dziękuję za pomoc w opiece nad dziećmi i domem. Dziękuję za nigdy nie gasnącą wiarę we mnie. Córkom Emilce i Hani za tolerancję, gdy wybaczwały mi każdą nieobecność w domu i w szkole na wywiadówkach.

Przez cały czas w pracy nad doktoratem towarzyszyła mi i wspierała mnie, znosząc wyrzeczenia, wyjazdy, zmiany planów i ciągły brak czasu, moja żona Magdalena.

I Jej chciałbym dedykować niniejszą pracę.

I. Część teoretyczna

I.1 Ciała stałe

I.1.1 Ciała krystaliczne i amorficzne

I.1.2 Dielektryki

I.1.2.1 Podział dielektryków

I.1.2.2 Polaryzacja dielektryków

I.1.3 Ferroelektryki

I.1.3.1 Struktura domenowa

I.1.3.2 Pętla histerezy elektrycznej

I.1.3.3 Ferroelektryki o strukturze perowskitu

I.1.3.4 Zastosowania ferroelektryków

II. Część eksperymentalna

II.1 Technologia otrzymywania badanych materiałów

II.2 Badania mikrostrukturalne i strukturalne

II.3 Pomiary dielektryczne

II.4 Pomiary termiczne

II.5 Pomiary ferroelektryczne

II.6 Pomiary piezoelektryczne i elektromechaniczne

II.7 Pomiary mechaniczne

Podsumowanie

Bibliografia

Spis publikacji autora

Udział autora w międzynarodowych konferencjach naukowych

Wstęp

Materiały piezoelektryczne, w których następuje przekształcenie energii mechanicznej w elektryczną, i na odwrót, są powszechnie stosowane w przetwornikach, sensorach, aktuatorach itp. Większość z nich posiada strukturę perowskitu i oparta jest na bazie ołowiu. Spośród nich, najbardziej reprezentatywnym jest roztwór stały $\text{PbZrO}_3\text{-PbTiO}_3$ (PZT) stosowany w elektronice począwszy od późnych lat pięćdziesiątych ubiegłego stulecia. Obecnie prawdziwą furorę robią roztwory stałe $\text{PbMg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3\text{-PbTiO}_3$ (PMN-PT) i $\text{PbZn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3\text{-PbTiO}_3$ (PZN-PT), w których występuje tzw. *gigantyczny efekt piezoelektryczny* (ang. *giant piezoeffect*) z piezomodulem $d_{33}>2500\text{pc/N}$ i współczynnikiem sprzężenia elektromechanicznego $k_{33}>90\%$. Jednak obecność toksycznego ołowiu w składzie tych roztworów, generuje problemy związane ze skażeniem szeroko pojętego środowiska naturalnego już na etapie ich otrzymywania, a następnie użytkowania oraz utylizacji zużytych elementów urządzeń elektronicznych. Istnieje szereg dyrektyw Unii Europejskiej (UE) zalecających zastąpienie tych materiałów związkami nietoksycznymi. Dla materiałów zalecanych przez UE, w literaturze funkcjonuje określenie *materiały bezołowiowe* (ang. *lead-free materials*).

Generalnie, badania bezołowiowych materiałów koncentrują się na trzech związkach o strukturze perowskitu i roztworach stałych, w których one są składnikami podstawowymi. Są to BaTiO_3 ($T_c \approx 120^\circ\text{C}$), $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$ (temperatura depolaryzacji $T_d \approx 200^\circ\text{C}$), oraz $\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5}\text{NbO}_3$ ($T_c > 300^\circ\text{C}$). Pierwszy z wymienionych materiałów posiada zbyt niską temperaturę Curie i charakteryzuje się niestabilnością stanu spolaryzowanego, a właściwości piezoelektryczne drugiego są słabe. $\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5}\text{NbO}_3$ (NKN) posiada stosunkowo wysoką temperaturę Curie oraz satysfakcjonujące właściwości piezoelektryczne. Jednak właściwości te można osiągnąć dla ceramiek stekstrowanych, otrzymanych metodą wzrostu ziaren z użyciem matrycy „reaktywnej” (ang. *reactive-templated grain growth (RTGG)*). Niestety, metoda ta generuje wysokie koszty. Natomiast otrzymanie tego materiału o wysokiej gęstości i prawidłowym składzie stechiometrycznym, metodą tradycyjną reakcji w fazie stałej jest trudne.

Przedmiotem niniejszej pracy są NKN, NKN+0.5mol% MnO_2 , roztwory stałe $\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5}(\text{Nb}_{1-x}\text{Sb}_x)\text{O}_3$ i $\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5}(\text{Nb}_{1-x}\text{Sb}_x)\text{O}_3+0.5\%\text{mol MnO}_2$, a jej celem głównym jest zbadanie wpływu wprowadzenia do NKN jonów Sb i Mn na właściwości otrzymanych związków. W tym miejscu należy podkreślić, że jon Sb^{5+} posiada wyjątkowe cechy (wysoką polaryzowalność oraz dwa elektrony sparowane

antyrownoległymi spinami, nie biorące udziału w wiązaniach chemicznych), co powinno przełożyć się na wzmocnienie właściwości materiału wyjściowego. Natomiast wprowadzenie manganu powinno przede wszystkim zintensyfikować proces zagęszczenia (densyfikacji) zachodzący podczas spiekana, co pozwoli na uzyskanie materiału o wysokiej gęstości. Ponadto, w literaturze jest niewiele publikacji na temat właściwości $\text{NKN}+0.5\text{mol\% MnO}_2$, $\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5}(\text{Nb}_{1-x}\text{Sb}_x)\text{O}_3$ i $\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5}(\text{Nb}_{1-x}\text{Sb}_x)\text{O}_3+0.5\text{mol\% MnO}_2$, niektóre z nich są niekompletne, a inne nie były badane.

W ramach niniejszej pracy, metodą reakcji w fazie stałej otrzymano NKN , $\text{NKN}+0.5\text{mol\% MnO}_2$, $\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5}(\text{Nb}_{1-x}\text{Sb}_x)\text{O}_3$ i $\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5}(\text{Nb}_{1-x}\text{Sb}_x)\text{O}_3+0.5\text{mol\% MnO}_2$ oraz zbadano ich właściwości mikrostrukturalne, strukturalne, termiczne, dielektryczne, piezoelektryczne, ferroelektryczne i mechaniczne oraz dokonano analizy otrzymanych rezultatów. Wymienione badania zostały wykonane w funkcji temperatury, częstotliwości (dielektryczne) oraz nacisku jednoosiowego (dielektryczne i ferroelektryczne). Badania właściwości dielektrycznych i ferroelektrycznych pod naciskiem jednoosiowym oraz badania mechaniczne wykonane zostały dla tych materiałów po raz pierwszy.

I. Część teoretyczna

I.1 Ciała stałe

Gwałtowny postęp techniczny, w tym w poszukiwaniu i wytwarzaniu nowych materiałów konstrukcyjnych i elektronicznych, w dużym stopniu jest związany z osiągnięciami fizyki ciała stałego. Dlatego ten dział fizyki jest jedną z podstaw szeroko pojętego materiałoznawstwa, a każdy inżynier, niezależnie od specjalności, powinien być wyposażony w minimum wiedzy o właściwościach ciał stałych.

Ciała stałe, w przeciwieństwie do cieczy i gazów posiadają cechę zachowania swojego kształtu i rozmiarów (przy stałej temperaturze), co oznacza, że zmianie kształtu pod wpływem sił zewnętrznych przeciwstawiają się siły wewnętrzne (*siły sprężystości*) [1]. Właściwość ta jest jednym z głównych powodów, że ciała stałe są powszechnie stosowane w technice, nie tylko w charakterze materiału konstrukcyjnego, ale również jako elementy skomplikowanych przyrządów elektronicznych. Budowa i związana z nią *anizotropia* ciał stałych krystalicznych, dodatkowo rozszerza te zastosowania.

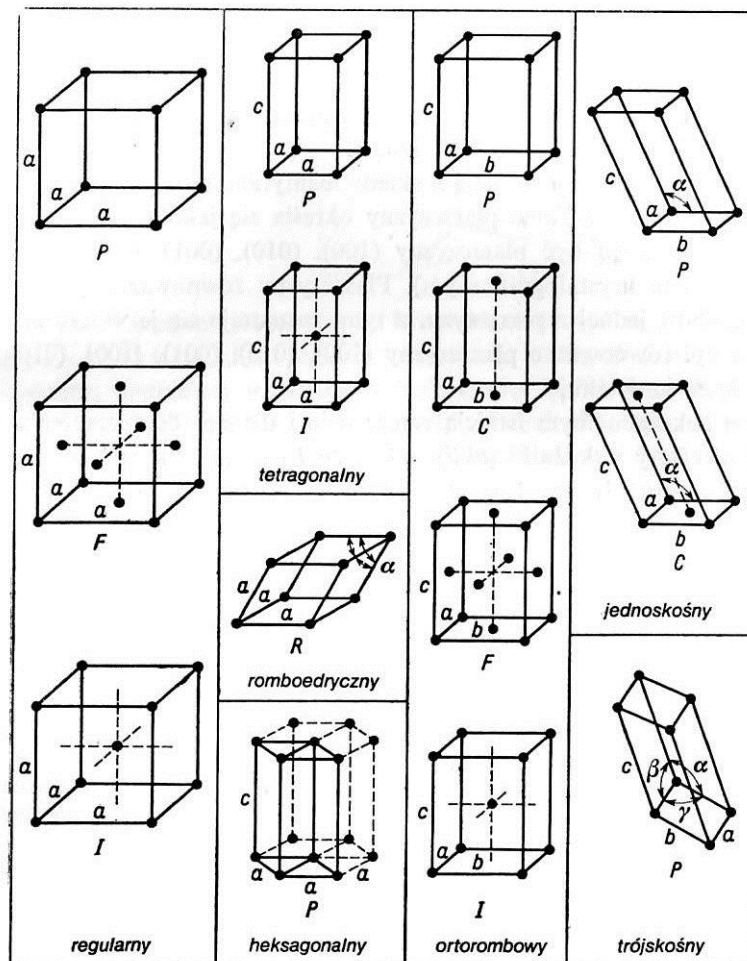
I.1.1 Ciała krystaliczne i amorficzne

W idealnych *ciałach krystalicznych (monokryształach)* występuje regularna powtarzalność elementów strukturalnych w całej objętości (*uporządkowanie dalekiego zasięgu*). Powtarzalność ta, oparta na różnych zasadach (przesunięcia, obrotów itp.), powoduje, że kryształy wykazują pewne prawidłowości w budowie geometrycznej oraz określone cechy symetrii. Wspomniana anizotropia, polegająca na wykazywaniu przez ciała krystaliczne różnych właściwości (mechanicznych, cieplnych, optycznych, elektrycznych) zależnych od kierunku, musi być brana pod uwagę m.in. podczas przygotowania materiału do konkretnego zastosowania. Efektami istnienia anizotropii mechanicznej są m.in. różne wartości *modułów sprężystości* dla różnych kierunków w kryształach oraz występowanie określonych *płaszczyzn łupliwości*. Należy podkreślić, że nie wszystkie właściwości zależą od wyboru kierunku w kryształach, do nich należą np. *gęstość* i *ciepło właściwe* [1].

W niektórych materiałach, pomimo ich budowy krystalicznej anizotropia nie występuje, bądź jest słabo wyrażona. Materiały te to tzw. *polikryształy* składające się z dużej liczby przypadkowo (chaotycznie) rozmieszczonych kryształków. To przypadkowe

rozmieszczenie jest powodem zaniku anizotropii. Większość otaczających nas ciał krystalicznych to polikryształy. Materiał anizotropowy możemy przeprowadzić w stan pewnej izotropii w wyniku zastosowania określonych warunków jego otrzymywania (np. użycia wspomnianej we wstępie metody *RTGG*), lub odpowiedniej obróbki np. metal poddaje się walcowaniu, przeciąganiu lub ciągnięciu. Otrzymany materiał nosi nazwę *tekstury*.

Regularne rozmieszczenie elementów struktury pozwoliło wprowadzić pojęcie *sieci krystalicznej*, rozumianej jako równoległe uszeregowanie punktów, zwanych *węzłami*. W węzłach mogą znajdować się atomy, jony lub cząsteczki budujące kryształ. Podstawowym elementem sieci jest *komórka elementarna* o postaci równoległościanu. Wyróżnia się siedem podstawowych *układów* sieci krystalicznej *regularna*, *heksagonalna*, *tetragonalna*, *romboedryczna (trygonalna)*, *rombowa*, *jednoskośna*, *trójskośna*. W każdym z układów krystalograficznych istnieje wiele sposobów ułożenia węzłów w komórce elementarnej np. w układzie regularnym węzły mogą być umieszczone tylko w narożach sześcienu [2]. Komórka taka nazywa się *prymitywną*, a sieć siecią *prostą*. Możliwość umieszczenia elementów struktury poza wierzchołkami równoległościanu generuje dodatkowe siedem rodzajów sieci- oprócz sieci *prostej* wyróżnia się sieć *centrowaną w podstawie*, *przestrzennie* i *płasko (powierzchniowo) centrowaną*. Odległości między najbliższymi sąsiednimi atomami sieci zwane *stałymi sieci* dla pierwiastków i prostych związków chemicznych wynoszą kilka angstromów [1]. Wszystkie 14 układów (rodzajów) sieci nosi nazwę sieci *Bravais'a* [2] (Rys. 1).



Rys. 1. Sieci Bravis'ego [2].

Struktura krystaliczna (jej rodzaj) uwarunkowana jest w dużym stopniu rodzajem wiązań chemicznych powstających między elementami jej budowy (atomami, jonami). Zasadniczo wyróżnia się trzy typy wiązań chemicznych (1) jonowe, (2) kowalencyjne i (3) metaliczne. Istnieje również czwarty typ wiązań chemicznych znacznie słabszych od wymienionych wyżej- wiązanie *van der Waalsa*, które jest wynikiem występowania sił między fluktuującymi momentami dipolowymi, zmieniającymi się w takt chwilowych położenia elektronów [2]. Wymienione typy wiązań rzadko występują w czystej postaci, zwykle mamy do czynienia z ich kombinacją, przy dominującej roli jednego z nich. Siły wiązania jonowego mają naturę elektrostatyczną. Wiązanie kowalencyjne powstaje w wyniku uwspólniania elektronów przez atomy tworzące wiązanie [2]. Wiązanie to charakteryzuje się *kierunkowością*, której źródło pochodzi od największej gęstości prawdopodobieństwa elektronów usytuowanej wzdłuż linii łączącej powiązane kowalencyjnie atomy [2]. Wiązanie metaliczne wynika z uwspólnienia elektronów

walencyjnych na cały kryształ. Podobieństwa do wiązania kowalencyjnego jest pozorne, wiązanie metaliczne nie jest ukierunkowane.

Kryształy *rzeczywiste (realne)* wykazują odstępstwa od idealnej budowy przestrzennej, nazywanych *defektami*. Do najważniejszych defektów zaliczane są tzw. *defekty punktowe* (defekty *energetyczne (fonony)*), defekty *elektronowe (nadmiar lub brak elektronów)* i defekty *atomowe (puste węzły, atom w międzywęźlu lub obcy atom w miejscu atomu rodzimego)* [1]. Ważne są również *defekty rozciągłe* np. *dyslokacje*, których gęstość w metalu może być kształtowana obróbką plastyczną. Rodzaj i koncentracja defektów może determinować niektóre właściwości materiału np. defekty punktowe mają ogromny wpływ na właściwości elektryczne, a gęstość dyslokacji metali o najlepszej *wytrzymałości mechanicznej* jest na poziomie 10^{16} - 10^{17} m⁻².

Defekty w materiale mogą powstawać w wyniku niezamierzonego lub zamierzonego wprowadzenia *domieszek*. Kompensacja ładunku jonu domieszki może nastąpić na drodze (1) *kontrolowanego zdefektowania atomowego*, (2) *kontrolowanej wartościowości* lub (3) *wartościowości indukowanej* [3]. Pierwszy sposób polega na powstaniu naładowanych defektów atomowych (jonowych) w sieci macierzystej, co pozwala zachować neutralność elektryczną. W drugim sposobie, następuje zmiana wartościowości niektórych atomów macierzystych kompensująca ładunek domieszki (w tym przypadku, atomy macierzyste mogą występować na różnym stopniu utlenienia). W trzecim sposobie, atom domieszki dostosowuje wartościowość do wartościowości atomów macierzystych (w tym przypadku to atom domieszki może występować na różnym stopniu utlenienia).

Defekty (głównie punktowe) w materiale nie zawierającym domieszek mogą być związane z odchyleniem od prawidłowego *składu stechiometrycznego*. Prawidłowy skład stechiometryczny jest zaburzony wtedy, gdy stosunek liczby atomów lub jonów różnego rodzaju jest naruszony i nie można go przedstawić za pomocą naturalnych liczb całkowitych. Odstępstwo od składu stechiometrycznego może pojawić się w procesie wzrostu kryształu (np. w wyniku „ucieczki” lotnych komponentów), a defekty wygenerowane tym sposobem nie zmieniają koncentracji po schłodzeniu kryształu do temperatury pokojowej. Ich stężenie można zmienić na drodze odpowiedniej obróbki cieplnej np. w przypadku perowskitów ABO₃ przez wygrzewanie w atmosferze tlenu, par składnika AO lub w atmosferze gazu obojętnego. W wyniku nie stechiometrii, w perowskitach ABO₃ mogą pojawiać się zarówno defekty punktowe jak i rozciągłe (np. *plaszczyny ścinania-fazy Magneliego*), przy czym drugie powstają w wyniku wcześniejszego zdefektowania punkтового [4, 5].

Zastąpienie atomu macierzystego atomem domieszki jest określane takimi parametrami jak różnica w promieniach jonowych obydwu atomów, różnica w ich stopniu utlenienia (wartościowości) oraz *elektroujemności* (najważniejszymi są pierwszy i trzeci). Parametry te są również brane pod uwagę przy tworzeniu związków chemicznych.

Tabela 1. Elektroujemność pierwiastków wg skali Paulinga

[<http://www.ptable.com/?lang=pl#Property/State>]

„Elektroujemność jest miarą siły przyciągania elektronów przez dodatni rdzeń, tj. jądro atomowe wraz z całym zespołem elektronów niewalencyjnych” [2]. Korzystając z tej wielkości można określić w sposób przybliżony charakter wiązania chemicznego. I tak w przypadku znacznej różnicy elektroujemności atomów tworzących kryształ (≥ 1.7), jego wiązanie jest jonowe, natomiast wiązanie pomiędzy atomami o nieznacznej różnicy elektroujemności (≤ 0.4) jest zbliżone do kowalencyjnego. W sytuacjach pośrednich charakter wiązania jest *jonowo-kowalencyjny*. Znanych jest kilka propozycji ilościowej definicji elektroujemności pierwiastków. Pierwszą z nich, najczęściej stosowaną jest *skala Paulinga* (Tabela 1). Jest to skala empiryczna oparta na pomiarach energii i polaryzacji.

Ciała bezpostaciowe nie posiadają regularnej powtarzalności elementów strukturalnych- ich atomy bądź cząsteczki są rozmieszczone w sposób chaotyczny, w związku z tym są anizotropowe. W materiałach tych występuje *uporządkowanie bliskiego zasięgu*, sięgające odległości kilku stałych sieciowych. Z energetycznego punktu widzenia istnieje różnica między ciałami krystalicznymi i bezpostaciowymi, polegająca na tym, że w procesie topnienia i krzepnięcia ciał krystalicznych występuje określony efekt cieplny, natomiast u ciał bezpostaciowych efekt ten nie występuje [1].

I.1.2 Dielektryki

I.1.2.1 Podział dielektryków

Biorąc pod uwagę właściwości elektryczne, ciała stałe można podzielić na *przewodniki*, *półprzewodniki* i *izolatory (dielektryki)* [6].

Dielektrykami nazywa się materiały, których przewodnictwo właściwe jest mniejsze od $10^{-10}\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ [6]. Z punktu widzenia teorii pasmowej ciała stałego, dielektrykiem nazywa się materiał, którego przerwa energetyczna przekracza kilka elektronowoltów, co uniemożliwia przemieszczanie się nośników ładunku [6]. Defekty strukturalne występujące w dielektryku, celowe domieszkowanie lub jego podgrzanie mogą wyindukować właściwości *półprzewodnikowe*.

Stosuje się przynajmniej trzy kryteria, według których dokonuje się podziału dielektryków.

Ze względu na rodzaj struktury krystalicznej, dzielimy je na [7]:

- *krystaliczne (mono- i polikrystaliczne)*
- *amorficzne*.

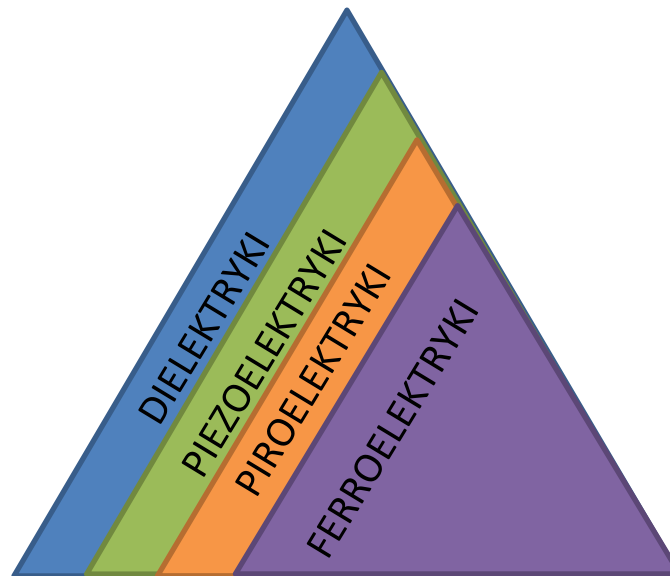
Biorąc pod uwagę występowanie w nich określonych stanów elektrycznych, możemy je podzielić na [8]:

- *polarne*, w których występują trwałe momenty dipolowe
- *niepolarne*, w których brak dipoli elektrycznych.

Według trzeciego kryterium, uwzględniającego *polaryzację elektryczną*, dielektryki możemy podzielić na:

- *piezoelektryki*, w których przyłożenie naprężenia oprócz odkształcenia wywołuje dodatkowo efekt pojawienia się *polaryzacji*
- *piroelektryki*, w których polaryzacja istnieje samoistnie (tzw. *polaryzacja spontaniczna*) i jest ona „zamocowana”, co oznacza, że nie możemy zmieniać jej kierunku zewnętrznym polem elektrycznym
- *ferroelektryki*, w których kierunek polaryzacji możemy zmienić przykładając pole elektryczne.

Piezoelektryki są podgrupą dielektryków, a piroelektryki są podgrupą piezoelektryków. Natomiast ferroelektryki posiadają właściwości piroelektryków i piezoelektryków (Rys. 2).



Rys. 2. Podział dielektryków ze względu na występującą w nich polaryzację elektryczną.

W piezoelektrykach wyróżniamy *prosty efekt piezoelektryczny*, gdy po przyłożeniu naprężenia mechanicznego, na powierzchniach prostopadłych indukują się ładunki o przeciwnych znakach, oraz *odwrotny efekt piezoelektryczny* objawiający się deformacją piezoelektryka proporcjonalną do natężenia przyłożonego pola elektrycznego. Oprócz odkształcenia liniowego wywołanego polem elektrycznym, w piezoelektryku występuje odkształcenie proporcjonalne do kwadratu natężenia tego pola, które nazywa się *elektrostrykcją*, przy czym efekt drugi jest znacznie słabszy niż pierwszy.

I.1.2.2 Polaryzacja dielektryków

Umieszczenie dielektryka w polu elektrycznym prowadzi do jego *polaryzacji*, którą określa się jako „średni moment dipolowy jednostki objętości albo jako gęstość ładunków na powierzchni prostopadłej do kierunku polaryzacji” [9]. Dla dielektryka znajdującego się w polu elektrycznym o niskim natężeniu, polaryzacja jest proporcjonalna do natężenia tego pola [9]:

$$\vec{P} = \varepsilon_0 \chi \vec{E}, \quad (1)$$

gdzie:

\vec{P} – polaryzacja,

ε_0 – przenikalność dielektryczna próżni,

\vec{E} – natężenie pola elektrycznego,

χ – podatność dielektryczna.

Do scharakteryzowania dielektryka, oprócz polaryzacji, używa się *względnej przenikalności dielektrycznej* ϵ_r . Określa się ją wzorem [5]: $\epsilon_r = \frac{\epsilon}{\epsilon_0}$, gdzie:

$$\epsilon = \frac{\vec{D}}{\vec{E}} = \frac{\epsilon_0 \vec{E} + \vec{P}}{\vec{E}} \quad (2)$$

gdzie:

\vec{D} – indukcja elektryczna.

Jeżeli χ i ϵ dielektryka nie zależą od natężenia pola elektrycznego, to taki dielektryk nazywamy *liniowym*, jeżeli zależą- *nieliniowym*.

Rozproszenie energii dostarczonej do dielektryka nazywamy *stratami dielektrycznymi* i opisujemy przy pomocy *współczynnika strat dielektrycznych* $\tan\delta$, będącego stosunkiem składowej rzeczywistej do składowej urojonej natężenia prądu elektrycznego płynącego przez dielektryk pod wpływem zmiennego pola elektrycznego.

Dielektryki polarne umieszczone w polu elektrycznym ulegają polaryzacji *dipolowej*, natomiast dielektryki niepolarne polaryzacji *elektronowej* i *jonowej*.

I.1.3 Ferroelektryki

Wykorzystanie materiału piezoelektrycznego na potrzeby przemysłu zależy w dużej mierze od jego właściwości ferroelektrycznych. *Ferroelektryczność* to zespół zjawisk i procesów zachodzących w materiałach, w trakcie których pojawia się trwały moment dipolowy - *polaryzacja spontaniczna*, przy czym polaryzacja ta może być odwrócona zewnętrznym polem elektrycznym. Polaryzacja spontaniczna w materiałach ferroelektrycznych może powstać w następstwie przesunięcia jonów z położeń równowagi (utworzenie elektrycznych momentów dipolowych) lub też na skutek uporządkowania istniejących już w materiale momentów dipolowych. W pierwszym przypadku mamy do czynienia z ferroelektrykami typu przesunięcia (ang. *displacive*), w drugim- typu *porządek-nieporządek* (ang. *order-disorder*). Oddziaływania powodujące uporządkowanie mają naturę elektrostatyczną. Procesowi uporządkowania momentów dipolowych przeszkadzają ruchy cieplne, które w dostatecznie wysokich temperaturach niszczą go. Dlatego też materiały ferroelektryczne wykazują polaryzację tylko poniżej pewnej temperatury, zwanej *temperaturą Curie* T_c . Temperatura T_c odpowiada zatem temperaturze przejścia materiału ze stanu paraelektrycznego do ferroelektrycznego.

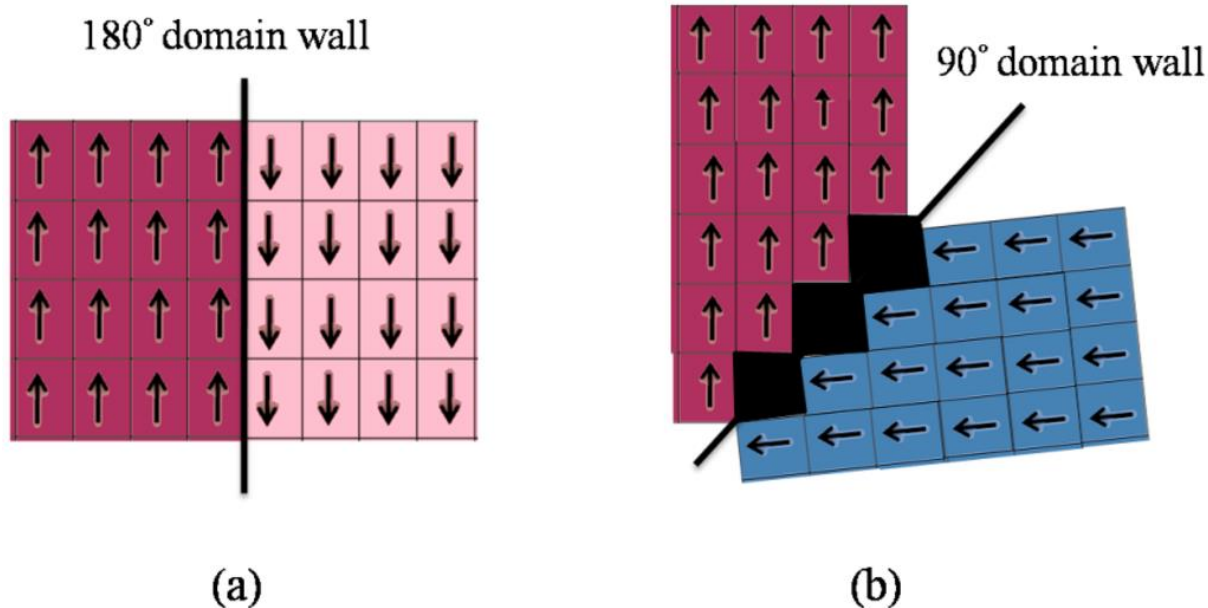
Tabela 2. Niektóre kryształy ferroelektryczne

Nazwa związku	Wzór chemiczny	T_c [K]	P [$\mu\text{C}/\text{cm}^2$]	T [K]
Dwuwodoroortofosforan potasu	KH_2PO_4	123	4,75	96
Dwudeuteroortofosforan potasu	KD_2PO_4	213	4,83	180
Dwuwodoroortofosforan rubidu	RbH_2PO_4	147	5,6	90
Dwudeuteroortofosforan rubidu	RbD_2PO_4	218	—	—
Tytanian baru	BaTiO_3	393	26,0	300
Tytanian kadmu	CdTiO_3	55	—	—
Tytanian ołowiu	PbTiO_3	763	> 50	300
Niobian potasu	KNbO_3	708	30,0	523
Sól Seignette'a (winian sodowo-potasowy)	$\text{NaKC}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	$\left\{ \begin{matrix} 297 \\ 255 \end{matrix} \right\}^*$	0,25	278
Deuterowana sól Seignette'a	$\text{NaKC}_4\text{H}_2\text{D}_2\text{O}_6 \cdot 4\text{D}_2\text{O}$	$\left\{ \begin{matrix} 308 \\ 251 \end{matrix} \right\}^*$	0,35	279

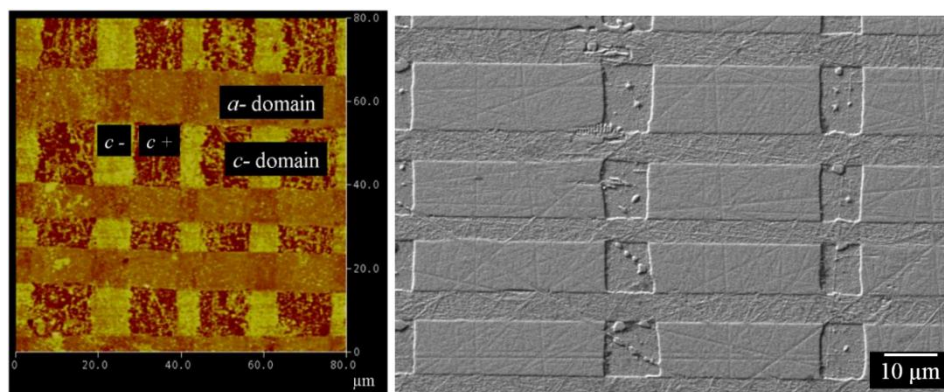
* Związek ma górną i dolną temperaturę przejścia T_c .

Źródło: F. Jona i G. Shirane, *Ferroelectric Crystals*, Pergamon, New York 1962, s. 389.

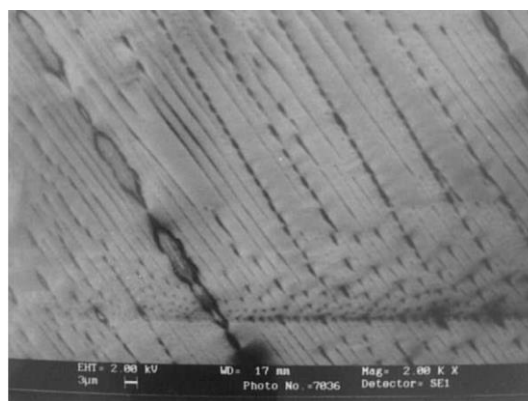
I.1.3.1 Struktura domenowa



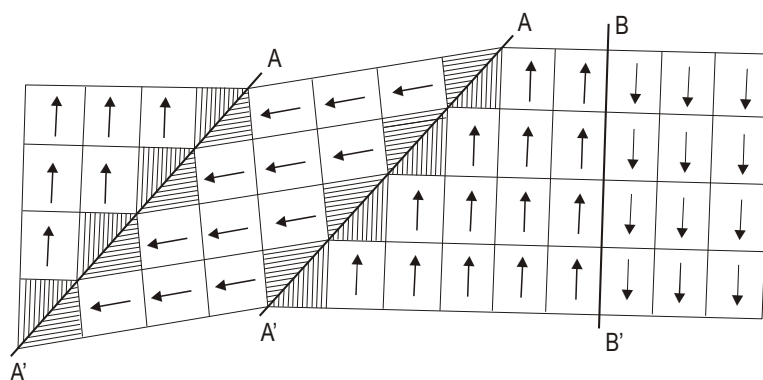
Rys. 3. Domeny ferroelektryczne o orientacji ściany domenowej 180° (a) i 90°(b) w kryształach o symetrii tetragonalnej [10].



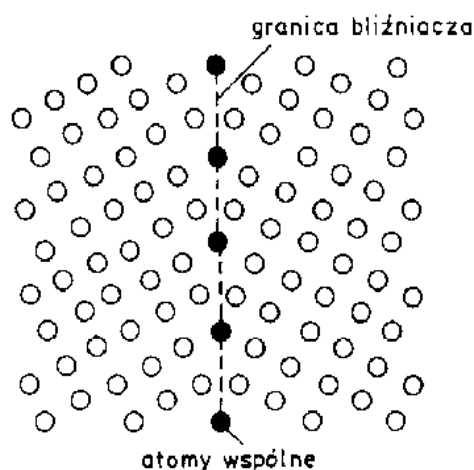
Rys. 4. Kryształ tytanianu baru trawiony HF obserwowany za pomocą (zdjęcie z lewej strony) AFM ($80 \times 80 \mu\text{m}^2$) i (zdjęcie z prawej strony) podobny fragment obserwowany za pomocą SEM (w zależności od położenia wektora polaryzacji względem powierzchni próbki rozróżniamy dwa rodzaje domen: *a* – *domeny*, których wektor polaryzacji leży w płaszczyźnie próbki, *c* – *domeny*, których wektor polaryzacji jest prostopadły do powierzchni próbki [10]).



Rys. 5. Obrazy struktury domenowej (STM) monokryształu TGS domieszkowanego lizyną (jaśniejsze obszary obrazów reprezentują obszary powierzchni próbki naładowane ujemnie, ciemniejsze naładowane dodatnio [11]).



Rys. 6. Schematyczny obraz rozkładu domen i różnych typów ścian międzydomenowych. (Przekroje A-A' – ścian 90°, Przekrój B-B' – ścian 180° [11].



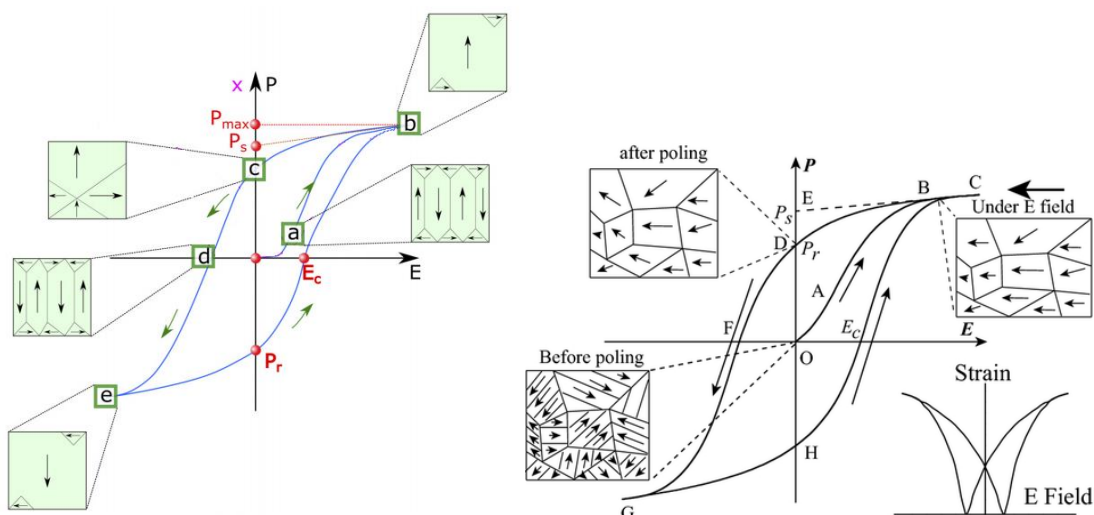
Rys. 7. Schemat symetrycznej granicy bliźniaczej [11].

W kryształach formują się obszary (*domeny ferroelektryczne*) różniące się kierunkiem wektora polaryzacji P_s (rysunki 3-6). Cechują się one bardzo dużą przenikalnością elektryczną ϵ . Czynnikiem decydującym o podziale kryształu ferroelektrycznego na domeny jest energia, zwana *energiją depolaryzacji*. Wypadkowa polaryzacja P_s danej substancji jest równa sumie momentów dipolowych wyrażonych na jednostkę objętości ($\mathbf{P} = \sum \mathbf{p}_i / V$). Obszary rozdzielające poszczególne domeny mają grubość kilku odległości międzyatomowych i charakteryzują się dużą gęstością zgromadzonej energii. Nazywamy je *ścianami domenowymi*. Polaryzacji spontanicznej jednodomenowego kryształu towarzyszy ładunek powierzchniowy, który powoduje powstanie *pola depolaryzacji* E_D . Wspomniana wyżej energia depolaryzacji jest energią związaną z rozkładem ładunku na powierzchni kryształu. Zatem w kryształach ustala się stan równowagi pomiędzy energią pola depolaryzacji P_D a energią zgromadzoną w ścianach domenowych. Typowa grubość

ścian domenowych to 1-10 nm. W ferroelektrykach jednoosiowych kierunek polaryzacji spontanicznej w sąsiednich domenach różni się o 180° i w nich możliwe są tylko *180-stopniowe ściany domenowe*. W ferroelektrykach wieloosiowych dopuszczalna jest większa liczba kierunków P_s w sąsiednich domenach oraz typów ścian domenowych. Również rozwój bliźniaczych domen (Rys. 7) ma na celu zminimalizowanie energii elektrostatycznej związanej z polem P_D ponieważ w wyniku ich powstawania, kryształ dzieli się na obszary o różnej polaryzacji. Obszary te nazywane są domenami ferroelektrycznymi 180° . Kierunek polaryzacji domen ferroelektrycznych można przełączać polem elektrycznym. Procesowi przełączania domen przeciwdziała energia ścian domenowych. Domeny o orientacji innej niż 180° występują w materiale o dużych wewnętrznych naprężeniach mechanicznych, co ma na celu zminimalizowanie energii sprężystej. Zatem procesy obejmujące domeny inne niż 180° dotyczą głównie odkształceń sprężystych. Ceramika ferroelektryczna zawiera zarówno domeny 180° , jak i inne niż 180° , ponieważ poszczególne krystality są poddawane działaniu zarówno lokalnych pól elektrycznych jak i mechanicznych. Stabilny kryształ ferroelektryczny w fazie ferroelektrycznej jest w stanie polidomenowym.

I.1.3.2 Pętla histerezy elektrycznej

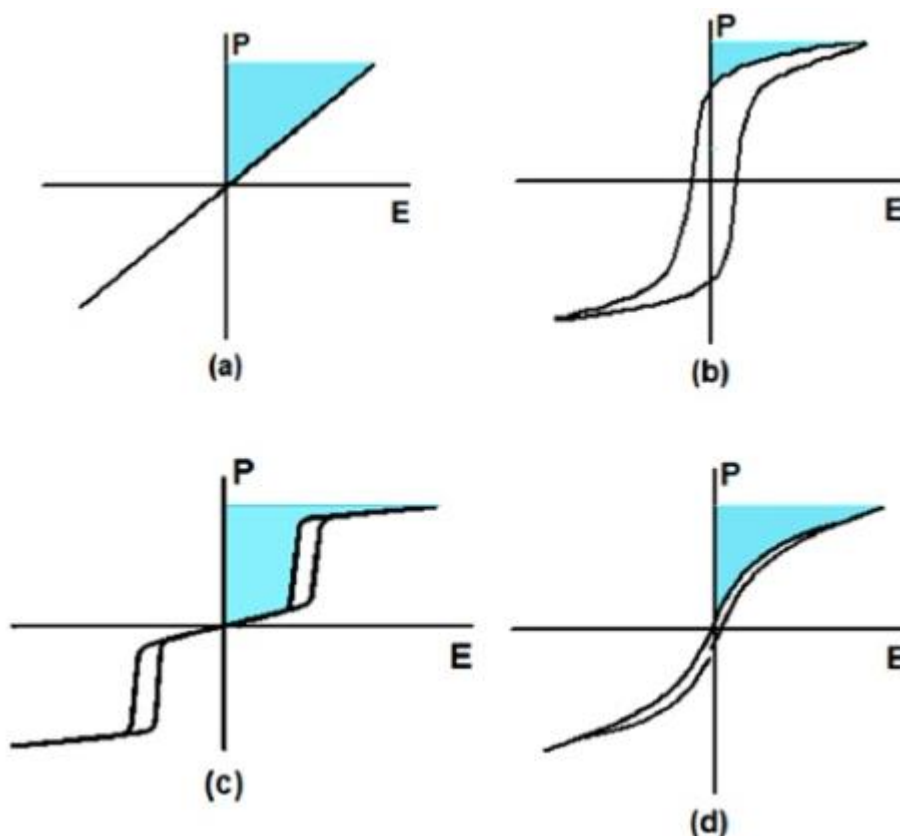
Typowa zależność wypadkowej (makroskopowej) polaryzacji P_s od wielkości natężenia przyłożonego zewnętrznego pola elektrycznego E ma charakterystyczny kształt pętli, nazywanej *pętlą histerezy elektrycznej* (Rys. 8). Każdy materiał ferroelektryczny ma własną unikalną pętlę histerezy, dzięki której można określić jego charakterystyczne parametry, takie jak: polaryzacja spontaniczna (P_s), polaryzacja reszkowa (P_r) i pole koercji (E_c).



Rys. 8. Pętla histerezy $P(E)$. Punkty (rysunek z lewej strony): (a) polaryzacja jest równa zero, (b) polaryzacja jest nasycona (c) wartość polaryzacji próbki P_r w polu elektrycznym o natężeniu zerowym, (d) aby uzyskać polaryzację o wartości zerowej, potrzebne jest pole elektryczne o przeciwnym kierunku o wartości E_c (pole koercji), (e) polaryzacja jest nasycona [12].

Analiza pętli histerezy i wyznaczenie jej punktów charakterystycznych jest prostą i skuteczną metodą badania materiałów ferroelektrycznych. Podobnie jak w przypadku kryształów, w materiałach polikrystalicznych z powodu dużego naprężenia wewnętrznego pojawiającego się podczas procesu technologicznego, duże domeny dzielą się na wiele małych obszarów domen. Kierunki polaryzacji spontanicznej domen są rozmieszczone losowo w taki sposób, aby doprowadzić do zerowej polaryzacji makroskopowej. Przykładając pole elektryczne zewnętrzne, w polikrystalicznej ceramice ferroelektrycznej można wyidukować polaryzację makroskopową P_s (Rys. 8, rysunek z prawej strony, krzywa ABC). Dzieje się tak dlatego, że wraz ze wzrostem natężenia zewnętrznego pola elektrycznego E_z zachodzą zmiany granic między domenami, wskutek czego rośnie objętość domen z polaryzacją równoległą do kierunku tego pola. Jednak po przekroczeniu wartości progowej E_c , która np. dla tytanianu baru, wynosi około 0.16 kV/cm, ograniczona do tej pory translacja ścian domenowych wzrasta, co skutkuje wzrostem polaryzacji liniowo z polem. W tym zakresie, efekt ten ma charakter „odwracalny”, co oznacza, że wpływ pola na strukturę domenową jest niewielki, a początkowa konfiguracja jest odtwarzana po usunięciu tego pola (Rys. 8). Jeśli natężenie pola elektrycznego będzie nadal zwiększane, niektóre domeny zaczną nieodwracalnie przełączać się zgodnie z kierunkiem pola elektrycznego E_z . Polaryzacja kryształu zaczyna rosnąć do wartości

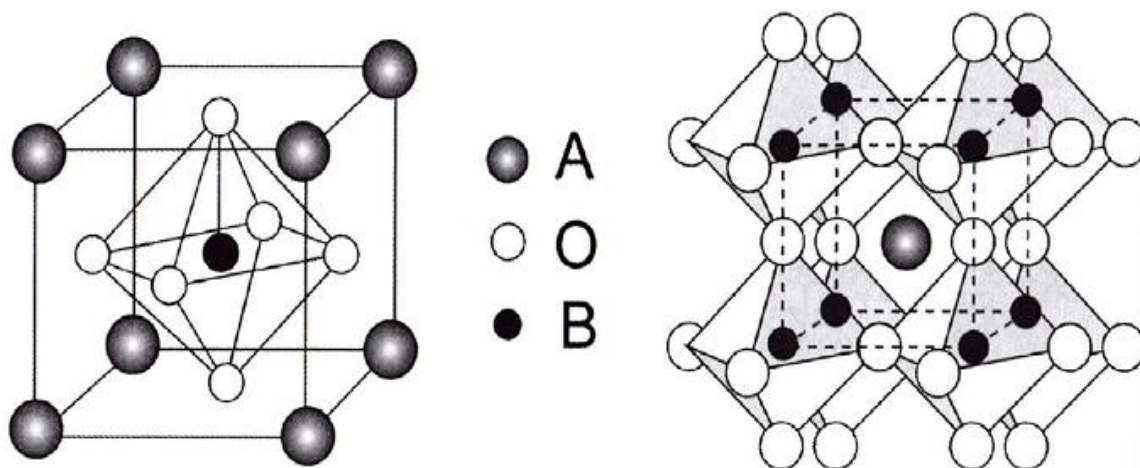
maksymalnej P_m (punkt B na rysunku po prawej stronie) Przy pewnym natężeniu pola (górny odcinek charakterystyki $P(E)$) wszystkie domeny są zorientowane wzdłuż pola. Stan ten nazywamy *nasyceniem*. Polaryzacja jest nasycona, a materiał zachowuje się w funkcji E_z jak liniowy dielektryk (dalszy wzrost polaryzacji jest efektem pojawienia się innych rodzajów polaryzacji np. *elektronowej*- polaryzację tą nazywamy *indukowaną*). Z kolei gdy natężenie pola elektrycznego zacznie się zmniejszać, niektóre domeny będą przełączać się wstecz co skutkuje zmniejszaniem się wartości P_s . W polu zerowym polaryzacja próbki nie znika, lecz jest równa polaryzacji P_r (*polaryzacja pozostała lub inaczej resztkowa*). Aby uzyskać polaryzację zerową, potrzebne jest przyłożenie pola elektrycznego o przeciwnym kierunku. Natężenie pola elektrycznego, przy którym polaryzacja próbki spada do zera (odcinek OF) nazywamy *polem koercji* E_c . Dalsze zmiany pola elektrycznego przeprowadzają próbkę do stanu nasycenia G . Polaryzacja spontaniczna P_s może być oszacowana przez poprowadzenie stycznej do krzywej w punkcie B - punkt przecięcia stycznej z osią polaryzacji P wyznacza wartość polaryzacji spontanicznej P_s . Dla idealnego materiału ferroelektrycznego obserwowane pętle histerezy powinny być symetryczne. Dodatnie i ujemne wartości E_c i P_r powinny być równe. W rzeczywistości na kształt pętli histerezy ferroelektrycznej może wpływać wiele czynników, takich jak grubość próbki, skład materiału, obróbka termiczna, obecność naładowanych defektów, naprężenia mechaniczne, warunki pomiaru itd. Ich wpływ na właściwości materiału może znaleźć odzwierciedlenie w obrazie pętli. Dlatego, analizując kształt pętli histerezy, możemy studiować właściwości i strukturę materiału. Zrozumienie zależności między strukturą na poziomie mikroskopowym a właściwościami makroskopowymi poprzez analizę pętli histerezy jest bardzo ważne. Na rysunku 9 pokazane są pętle histerezy elektrycznej dla różnego typu materiałów (*dielektryka liniowego* (a), *ferroelektryka klasycznego* (b), *antyferroelektryka* (c) i *relaksora ferroelektrycznego* (d).



Rys. 9. Przykłady pętli histerezy elektrycznej dla dielektryka liniowego (a), ferroelektryka klasycznego (b), antyferroelektryka (c) i relaksora ferroelektrycznego (d). Zaciemniony obszar odpowiada gęstości energii zmagazynowanej w materiale [13].

I.1.3.3 Ferroelektryki o strukturze perowskitu

Wśród ferroelektryków ważne miejsce zajmują materiały o strukturze perowskitu ABX_3 , gdzie A i B są kationami metali, a X anionem fluoru, chloru, bromu lub tlenu. Największą grupę spośród nich stanowią materiały zawierające anion tlenu, zwane *perowskitami tlenkowymi* o wzorze chemicznym ABO_3 . Ich prosta struktura krystaliczna (Rys. 10) ułatwia zarówno rozważania teoretyczne jak i interpretację danych eksperymentalnych. Ponadto stosunkowa łatwość otrzymania zarówno w postaci mono- jak i polikrystalicznej oraz różnorodność zjawisk/właściwości w nich występujących, czyni je materiałami niezwykle interesującymi i pożądanymi do zastosowań w elektronice.



Rys. 10 . Komórka elementarna oraz rozkład przestrzenny oktaedrów tlenowych struktury perowskitu tlenkowego [14].

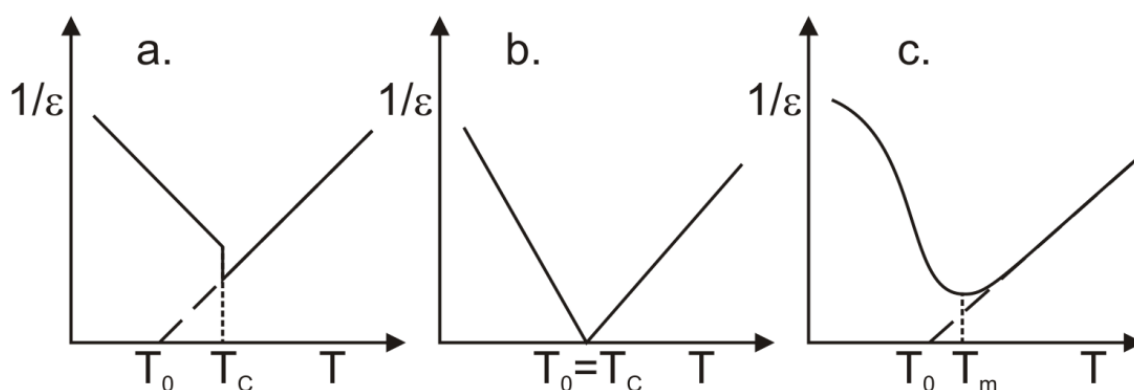
Modelowym perowskitowym ferroelektrykiem tlenkowym jest tytanian baru BaTiO_3 . Posiada on następującą sekwencję przemian fazowych (poniżej -90°C) $\text{romboedryczna } (R3m) \xrightarrow{-90^\circ\text{C}} \text{rombowa } (Amm2) \xrightarrow{5^\circ\text{C}} \text{tetragonalna } (P4mm) \xrightarrow{\approx 120^\circ\text{C}} \text{regularna } (Pm3m)$. Główne zalety tego materiału to stosunkowo wysokie współczynniki piezoelektryczne $d_{33}=400\text{-}500\text{pC/C}$ i $k_{33}=75\text{-}85\%$, możliwość indukowania polem elektrycznym stosunkowo wysokiej deformacji dochodzącej do 1%, a wady to niska stabilność stanu spolaryzowanego, duża histereza odkształcenia piezoelektrycznego oraz występowanie przemian fazowych w zakresie temperatur, w którym pracuje większość urządzeń elektronicznych. Inne perowskity tlenkowe to KNbO_3 , PbTiO_3 , NaNbO_3 i PbZrO_3 . Wymienione materiały zaliczane są do *perowskitów prostych*. Ferroelektryki proste nazywane są również *ferroelektrykami klasycznymi*, w nich występują „ostre” przemiany fazowe tj. zachodzące w określonej temperaturze, bądź w bardzo wąskim zakresie temperatur (rzędu setnych - dziesiątych stopnia). Istnieje cały szereg tzw. *perowskitów złożonych*, w których w tych samych węzłach sieci krystalicznej zamieszczone są co najmniej dwa różne jony np. $\text{Pb}(\text{Zr,Ti})\text{O}_3$ (PZT), $(\text{Pb,L a})(\text{Zr,Ti})\text{O}_3$ (PLZT), $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ (PMN), $\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ (PZN), $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$ (NBT), $\text{K}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$ (KBT) i inne. Przemiany fazowe w tych materiałach zachodzą zwykle w szerokim zakresie temperatur (rzędu kilku - kilkudziesięciu stopni), nazywamy je *rozmytymi przemianami fazowymi* [15]. W rodzinie ferroelektryków z rozmytymi przemianami fazowymi znajduje się grupa materiałów wykazujących *właściwości relaksorowe*. Charakterystyczną cechą *relaksorów ferroelektrycznych* jest specyficzne

zachowanie ich właściwości dielektrycznych w zmiennym polu elektrycznym: wraz ze wzrostem częstotliwości tego pola wartość przenikalności dielektrycznej w maksimum zmniejsza się, a samo maksimum przesuwają się w stronę temperatur wyższych, przy równoczesnym wzroście wartości strat dielektrycznych w ich maksimum i przesunięciu tego maksimum w stronę temperatur wyższych. Relaksory ferroelektryczne są cenne z punktu widzenia zastosowań, gdyż ich niektóre właściwości są znacznie wzmocnione w stosunku do obserwowanych w ferroelektrykach klasycznych. Najbardziej spektakularnym przykładem tych właściwości jest występowanie w niektórych z nich tzw. *gigantycznego efektu piezoelektrycznego* (ang. *giant piezoelectric effect*), którego $d_{33} > 2500 \text{ pC/N}$ i $k_{33} > 90\%$. Kolejnym przykładem wyjątkowych właściwości ferroelektryków relaksorowych jest możliwość budowania na ich bazie szybkich przetworników elektromechanicznych, a wynika to z nieobecności w nich klasycznych wolno przepolaryzujących się domen ferroelektrycznych. W ich miejsce są obszary polarne, których czas przepolaryzowania jest znacznie krótszy.

W klasycznych perowskitowych ferroelektrykach tlenkowych najczęściej występują strukturalne przemiany fazowe I-szego rodzaju [16]. Powyżej punktu przemiany fazowej jest spełnione prawo Curie-Weissa:

$$\epsilon = C/(T - T_0) \quad (3)$$

gdzie: C jest stałą Curie-Weissa, a T_0 temperaturą Curie-Weissa. Dla przemian fazowych I-szego rodzaju $T_0 < T_c$. W materiałach wykazujących te przemiany polaryzacja spontaniczna gwałtownie spada do zera w T_c . Ponadto przemianom tym towarzyszy histereza temperaturowa.

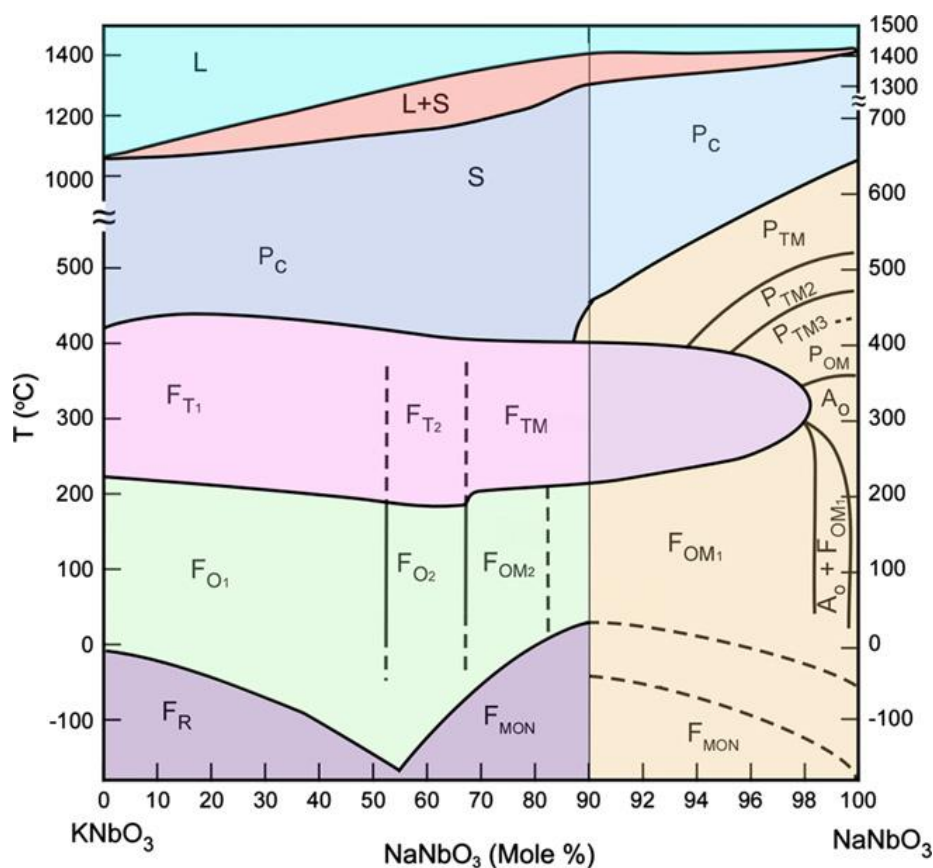


Rys. 11. Wykres zależności $1/\epsilon(T)$ dla ferroelektryków I rodzaju (a), ferroelektryków II rodzaju (b) i relaksorów (c) [9].

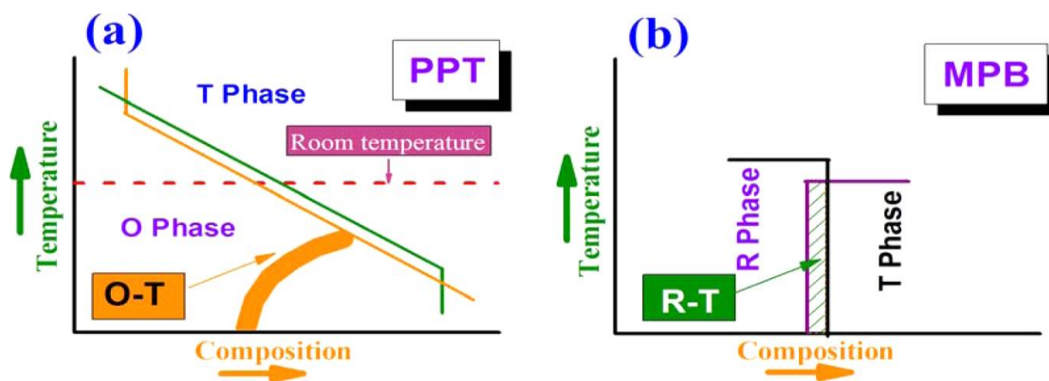
Ceramiczny $\text{Na}_x\text{K}_{1-x}\text{NbO}_3$ został odkryty jako piezoelektryk przed 1950 rokiem [17]. Chociaż NaNbO_3 i KNbO_3 tworzą roztwór stały o strukturze perowskitu, każdy z nich ma różne symetrie. Czysty KNbO_3 ma następującą sekwencję przemian fazowych (poniżej -10°C)

$$\text{romboedryczna} \xrightarrow{RT} \text{rombowa} \xrightarrow{225-435^\circ\text{C}} \text{tetragonalna} \xrightarrow{>435^\circ\text{C}} \text{regularna}.$$

Natomiast czysty NaNbO_3 ma przynajmniej siedem przemian fazowych. Symetria jego fazy w temperaturze pokojowej jest rombowa (Pbma) o właściwościach antyferroelektrycznych. Przemiany fazowe w tym materiale są realizowane poprzez obroty oktaedrów tlenowych, które nie występują w KNbO_3 . Wprowadzenie jonów K^+ w ilości 2% powoduje znaczące zmiany struktury krystalicznej w stronę występujących w KNbO_3 , przy czym obroty oktaedrów tlenowych istnieją w powstałym roztworze stałym aż do zrównania się zawartości jonów Na^+ i K^+ ($\text{Na/K}=1$), i wtedy materiał wykazuje maksymalne właściwości dielektryczne i piezoelektryczne. Wcześniejsze badania wskazują na istnienie w $\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5}\text{NbO}_3$ (NKN) dwóch różnych faz o symetrii rombowej (O_1 i O_2), które tworzą *morfotropową granicę fazową* (ang. *morphotropic phase boundary (MPB)*) (Rys. 12) [18, 19]. Chociaż istnienie MPB jest kwestionowane, nie mniej jednak właściwości dielektryczne i piezoelektryczne NKN osiągają maksymalne wartości w pobliżu tej granicy. Pojęcie *MPB* zostało wprowadzone dla PZT i oznacza współistnienie dwóch faz o różnej symetrii (romboedrycznej i tetragonalnej) (Rys. 13b). W przypadku NKN, mówi się raczej o efekcie *polimorfizmu przemiany fazowej* (ang. *polymorphic phase transition (PPT)*). Pojęcie to wprowadzono dla sytuacji, gdy przemiana fazowa pomiędzy fazą rombową i tetragonalną została obniżona do temperatury pokojowej np. po wprowadzeniu do NKN jonów Li^+ [20, 21, 22] (rys. 13a). W wyniku tego zabiegu właściwości piezoelektryczne zostały wzmocnione, co jest efektem podobnym do *MPB*. W przypadku *MPB* właściwości materiału (głównie elektryczne) są silnie podatne na skład chemiczny, natomiast w przypadku *PPT* zarówno na skład chemiczny jak i na temperaturę. Zwraca uwagę fakt, że sekwencja przemian fazowych NKN jest taka sama jak w czystym KNbO_3 tj. romboedryczna (R)→rombowa (RO)→tetragonalna (T)→regularna (RE) (Rys. 14).



Rys. 12. Diagram fazowy KNbO_3 - NaNbO_3 [23].



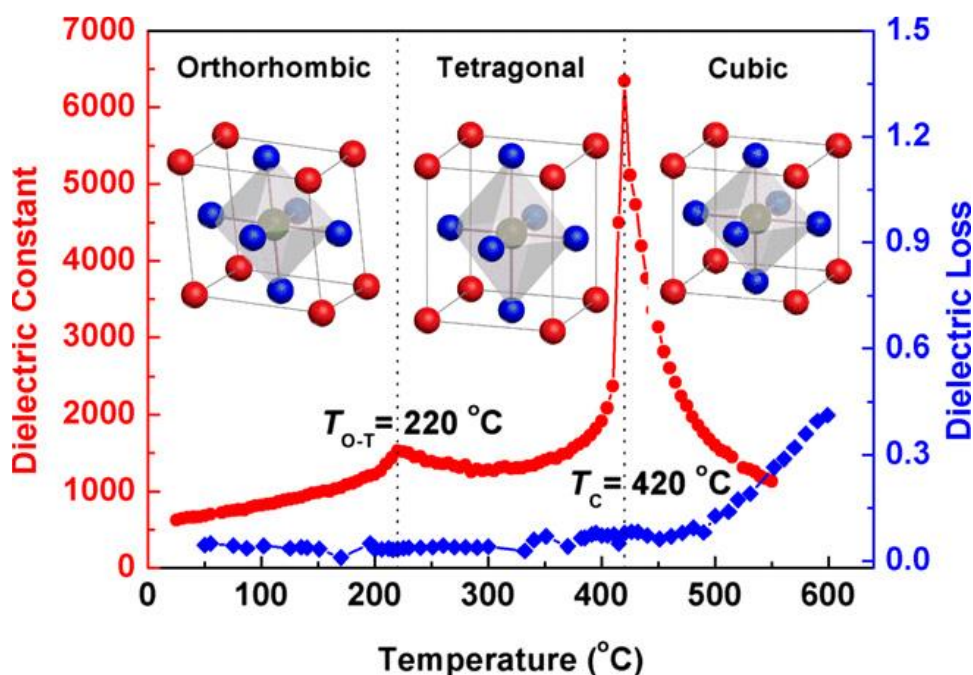
Rys. 13 Schematyczne przedstawienie różnicy między *MPB* i *PPT* [24].

Należy zwrócić uwagę na dwojakość oznaczenia symetrii NKN w temperaturze pokojowej. Z krystalograficznego punktu widzenia, mówi się o symetrii rombowej z podwojoną komórką elementarną, chociaż perowskitowa komórka elementarna ma symetrię jednoskośną (Rys. 15) [23]. Z tego względu oznaczenie symetrii tej fazy w literaturze jest niejednoznaczne. Ponadto pomiary klasyczną techniką dyfrakcji rentgenowskiej (*XRD*) nie są w stanie wykryć fazy jednoskośnej. Z tego powodu, w niniejszej pracy występuje odwołanie do symetrii rombowej.

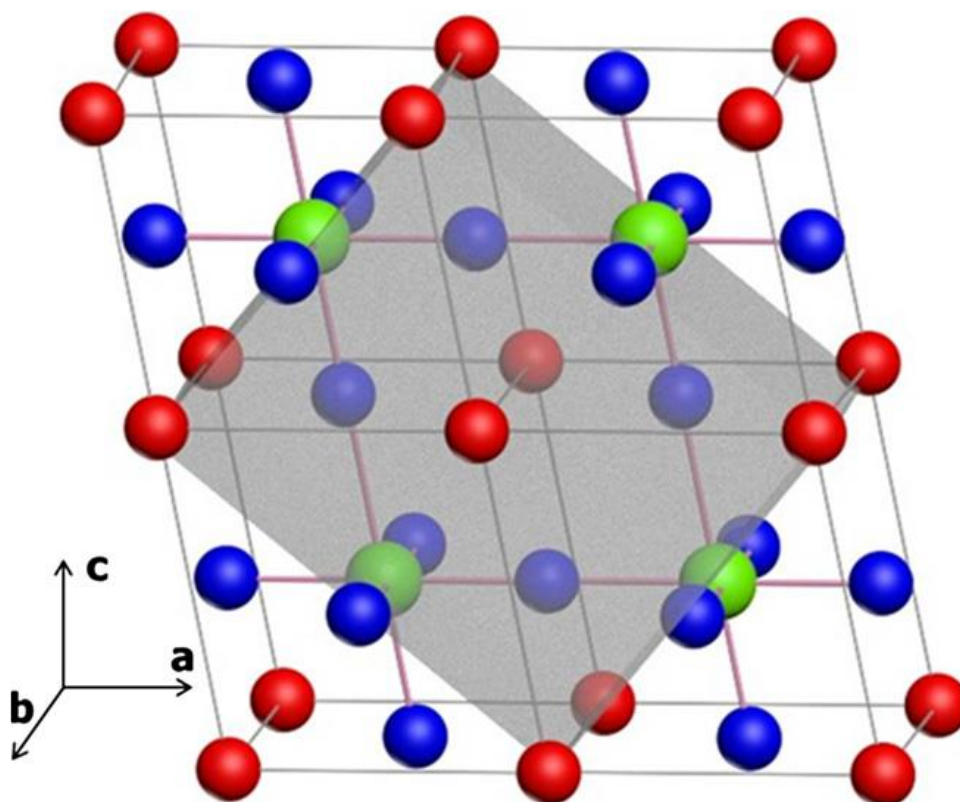
Dokładne badania w skali lokalnej wskazują na istnienie w NKN dodatkowej symetrii trójskośnej [25] oraz niezależnie od obrotów oktaedrów tlenowych, również przesunięcie jonu Nb^{5+} .

Czysty NKN posiada gęstość teoretyczną równą 4.51g/cm^3 [26], polaryzację spontaniczną na poziomie $\approx 15\text{-}25\mu\text{C/cm}^2$ i współczynnik piezoelektryczny $d_{33}\approx 80\text{pC/N}$ [23].

W literaturze jest brak publikacji dotyczących właściwości $\text{NKN}+0.5\%\text{molMnO}_2$ oraz niewiele na temat właściwości $\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5}(\text{Nb}_{1-x}\text{Sb}_x)\text{O}_3$ [27] i $\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5}(\text{Nb}_{1-x}\text{Sb}_x)\text{O}_3+0.5\%\text{mol MnO}_2$ [28]. Natomiast sporo publikacji można znaleźć na temat właściwości NKN po równoczesnym wprowadzeniu jonów Sb^{5+} i Li^+ [24 (oraz odnośniki literaturowe tam zamieszczone), 29].



Rys. 14. Zależność od temperatury przenikalności dielektrycznej i stratności dielektrycznej $\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5}\text{NbO}_3$ ze schematyczną sekwencją przemian fazowych (kółka koloru czerwonego, zielonego i niebieskich oznaczają odpowiednio elementy znajdujące się w podsieci A, B i atomy tlenu) [23].



Rys. 15. Schematyczne przedstawienie spoistości symetrii jednoskośnej i rombowej komórki elementarnej ABO_3 . Kółka czerwone, zielone i niebieskie reprezentują odpowiednio atomy podsieci A, B i atomy tlenu [23].

I.3.4 Zastosowania ferroelektryków

Właściwości dielektryczne (wysoka wartość przenikalności dielektrycznej) ferroelektryków pozwalają na ich zastosowanie jako dielektryka w kondensatorach [30]. Do tego celu wykorzystuje się tytanian baru (głównie domieszkowany) oraz ferroelektryki relaksorowe. Aby zwiększyć pojemność przypadającą na jednostkę objętości kondensatora, wytwarza się kondensatory ceramiczne wielowarstwowe (ang. *multilayer ceramic capacitors*), których pojemność jest n -razy większa niż pojemność kondensatora jednowarstwowego ($n=1$). Grubość pojedynczej warstwy ferroelektryka w takim kondensatorze jest mniejsza od $10\mu\text{m}$, co w połączeniu z wysoką wartością ϵ rzędu kilkunastu- kilkudziesięciu tysięcy pozwala na uzyskanie dużej pojemności elektrycznej przy niedużej objętości.

Właściwości piezoelektryczne ferroelektryków są najczęściej wykorzystywane m.in. w życiu codziennym (np. w zapalniczkach, zapalarkach do gazu, wszelkiego rodzaju urządzeniach dźwiękowych, w wielu układach pojazdów mechanicznych, w przemyśle elektronicznym (np. w aktuatorach i sensorach), w sprzęcie militarnym oraz

w urządzeniach specjalistycznej diagnostyki i praktyki lekarskiej [30]. Typowym przykładem zastosowania efektu piezoelektrycznego są *filtry monolityczne* i *drabinkowe*. W pierwszym przypadku spolaryzowana płytkę tłumí pewien zakres częstotliwości, inny przepuszcza, w drugim- dwie spolaryzowane płytki są połączone w różny sposób tak, że za każdym razem wycinają inny zakres częstotliwości. Kolejne przykłady zastosowania tego efektu to *transformator piezoelektryczny*, *silnik piezoelektryczny*, *siłownik piezoelektryczny* i *mikropompa piezoelektryczna*. W transformatorze piezoelektrycznym płytkę jest spolaryzowana częściowo wzdłuż jej grubości, częściowo wzdłuż długości. Po przyłożeniu napięcia, drgania mechaniczne w jednej części wywołują drgania w drugiej- układ działa podobnie jak transformator klasyczny; w silniku piezoelektrycznym płytkę jest spolaryzowana w szachownicę, a przyłożone napięcie wywołuje powstanie efektu wędrującej fali, która wprawia w ruch ruchomą część przekładni ciernej; w siłowniku piezoelektrycznym będącym stosem płytek spolaryzowanych przeciwnie, przyłożone napięcie powoduje precyzyjne (kontrolowane) wydłużenie całego stosu; w mikropompie piezoelektrycznej rolę membrany gra piezoelektryk, ma ona zastosowanie w medycynie, mikrobiologii i analizie chemicznej do precyzyjnego dawkowania małych porcji płynów.

Zjawisko elektrostrykcji ferroelektryków relaksorowych (odkształcenie elektrostrykcyjne na poziomie 10^{-3}) jest wykorzystywane do konstrukcji przetworników elektromechanicznych pracujących na wysokich częstotliwościach. Zaletami relaksorów pracujących w tych przetwornikach jest niewielka histereza zależności pole elektryczne-polaryzacja, niska polaryzacja pozostała, małe wydzielana energia cieplna oraz nieobecność wolno przepolaryzowujących się domen [30]. Efekt elektrostrykcyjny relaksorów jest również podstawą działania *ultraszybkich platform przechylających* wykorzystywanych m.in. w optyce.

Nieliniowe właściwości ferroelektryków wykorzystuje się m.in. do konstrukcji warystorów, oscylatorów, filtrów i przesuwników, wzmacniaczy słabych sygnałów i układów pamięci o bardzo wysokiej gęstości zapisu.

Właściwości piroelektryczne ferroelektryków są podstawą działania detektorów promieniowania cieplnego i przetworników obrazu w kamerach pracujących w podczerwieni wykorzystywanych m.in. w noktowizorach, detektorach ognia, pirometrach, systemach monitorujących procesy technologiczne i sygnalizujących uszkodzenie izolacji elektrycznej, poprawiających widoczność pojazdów samochodowych oraz w diagnostyce medycznej [30].

II. Część eksperymentalna

II.1 Otrzymywanie badanych materiałów

Z uwagi na sygnalizowane w literaturze trudności z otrzymaniem dobrej jakości (wysokiej gęstości) $\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5}\text{NbO}_3$ (NKN) metodą reakcji w fazie stałej, skoncentrowano się na zmodyfikowaniu technologii, tak aby przezwyciężyć te trudności. W literaturze można znaleźć próby pokonania tych trudności, sprowadzające się zwykle do uzupełnienia tej metody o dodatkowe elementy np. zapewnienie atmosfery tlenu, czy przyłożenie pola elektrycznego lub wprowadzenia do proszków wyjściowych dodatkowych komponentów np. szkła. Pierwszy zabieg zwiększa koszty, natomiast drugi wprowadza niezamierzone zmiany właściwości otrzymanych materiałów (np. osłabia właściwości dielektryczne i ferroelektryczne). Jak wiadomo, węglany K_2CO_3 i Na_2CO_3 będące proszkami wyjściowymi do otrzymania NKN są higroskopijne, i przed ważeniem powinny zostać wygrzane celem odparowania wody. Pominięcie tej czynności zniekształca skład stechiometryczny materiału, co przekłada się na jego jakość oraz właściwości.

Do otrzymania badanych próbek użyto tlenki Nb_2O_5 (99.9%), Sb_2O_5 (99.5%), MnO_2 (98%) oraz węglany Na_2CO_3 (99.5%) i K_2CO_3 (99%).

Celem „wstrzelenia się” w problem, w ramach niniejszej rozprawy, w pierwszym kroku została podjęta próba otrzymania NKN zgodnie z procedurą technologiczną opisaną w literaturze [23, 31, 32]. NKN otrzymane tą drogą posiadało gęstość na poziomie 89% z dodatkiem obcej fazy ($\approx 2\%$). Wygrzanie węglików K_2CO_3 i Na_2CO_3 przed odważaniem ($220^\circ\text{C}/2$ godziny), nie spowodowało znaczącej zmiany gęstości, natomiast prawie całkowicie wyeliminowało obcą fazę. W wyniku obniżenia temperatury ostatniego spiekania do 1130°C gęstość wzrosła do 91%. Ponieważ siła napędowa reakcji spiekania jest odwrotnie proporcjonalna do rozmiarów reagujących proszków, zostały one dodatkowo rozdrobnione w młynie kulowym. Zabieg ten, jak i kolejne wielokrotne „manipulacje” temperaturą i czasem ostatniego spiekania nie przyniosły oczekiwanych rezultatów. W następnym kroku proszki wyjściowe poddano podwójnej kalcynacji w 890 i 950°C w czasie 5 godzin. Po dokładnym rozdrobnieniu i wymieszaniu otrzymanego materiału uformowano „pastylki” pod ciśnieniem 100 MPa i przeprowadzono spiekanie w podwójnym zamkniętym tyglu w zasypce proszków wyjściowych „manipulując” temperaturą w zakresie $1090\text{--}1120^\circ\text{C}$ i czasem w zakresie 2-4 godzin. Niestety gęstość

ceramiki otrzymanej tym sposobem wzrosła nieznacznie. W tej sytuacji zdecydowano się na zastosowanie metody prasowania na gorąco dla próbek po drugim spiekaniu (przy ciśnieniu 25 MPa w czasie 2 godzin), co pozwoliło na otrzymanie ceramiki o czystej strukturze perowskitu i o gęstości 93%, i jak się okazało w trakcie pomiarów, o optymalnych właściwościach dielektrycznych, ferroelektrycznych i piezoelektrycznych. Podobną procedurę zastosowano do otrzymania finalnej wersji pozostałych materiałów.

W następnym etapie wprowadzono do NKN jony manganu ($\text{NKN}+0.5\%\text{molMnO}_2$). Wykazano eksperymentalnie, że optymalna temperatura ostatniego spiekania dla tej ceramiki wynosi 1100°C . Obniżenie tej temperatury prowadzi do równoczesnego obniżenia gęstości ceramiki i osłabienia jej właściwości. Natomiast jej podwyższenie powoduje co prawda nieznaczny wzrost gęstości, ale też osłabia właściwości ceramiki. Jak wynika z dalszych rozdziałów niniejszej rozprawy, ceramika otrzymana w tej temperaturze posiadała optymalne właściwości.

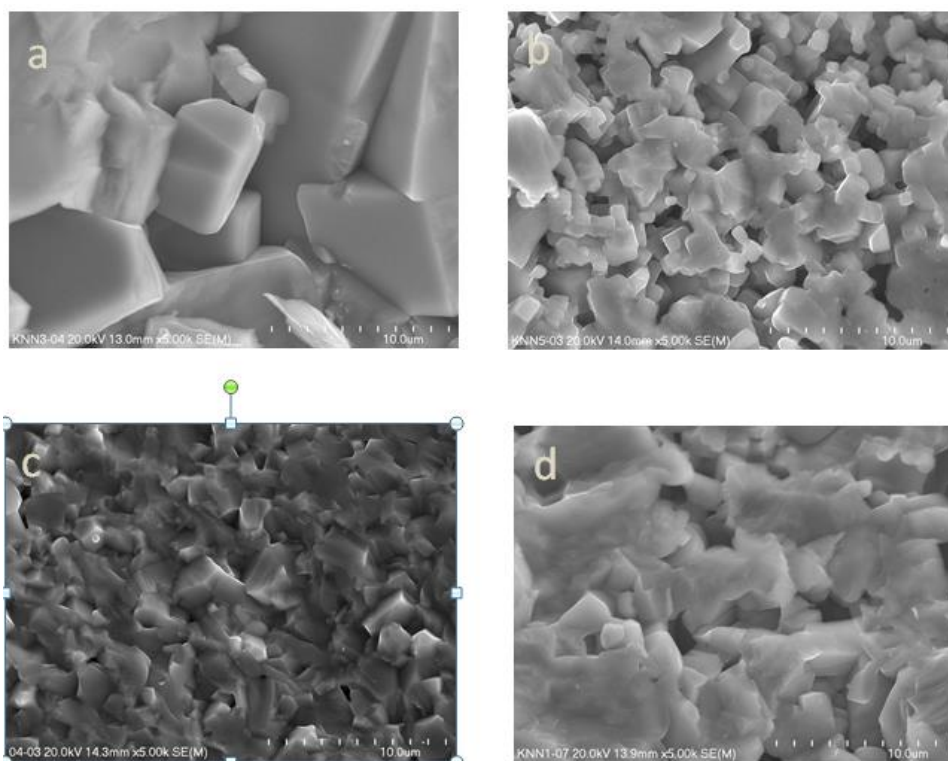
W kolejnym etapie przystąpiono do otrzymania $\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5}(\text{Nb}_{1-x}\text{Sb}_x)\text{O}_3$ (NKNS_x). Okazało się, że już samo wprowadzenie jonów Sb^{5+} ułatwiło otrzymanie ceramiki o stosunkowo wysokiej gęstości względnej 94-95%.

W następnym etapie wprowadzono do $\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5}(\text{Nb}_{1-x}\text{Sb}_x)\text{O}_3$ jony manganu ($\text{NKNS}_x+0.5\%\text{molMnO}_2$), co wzmocniło proces densyfikacji i pozwoliło na uzyskanie ceramiki o gęstości 96%.

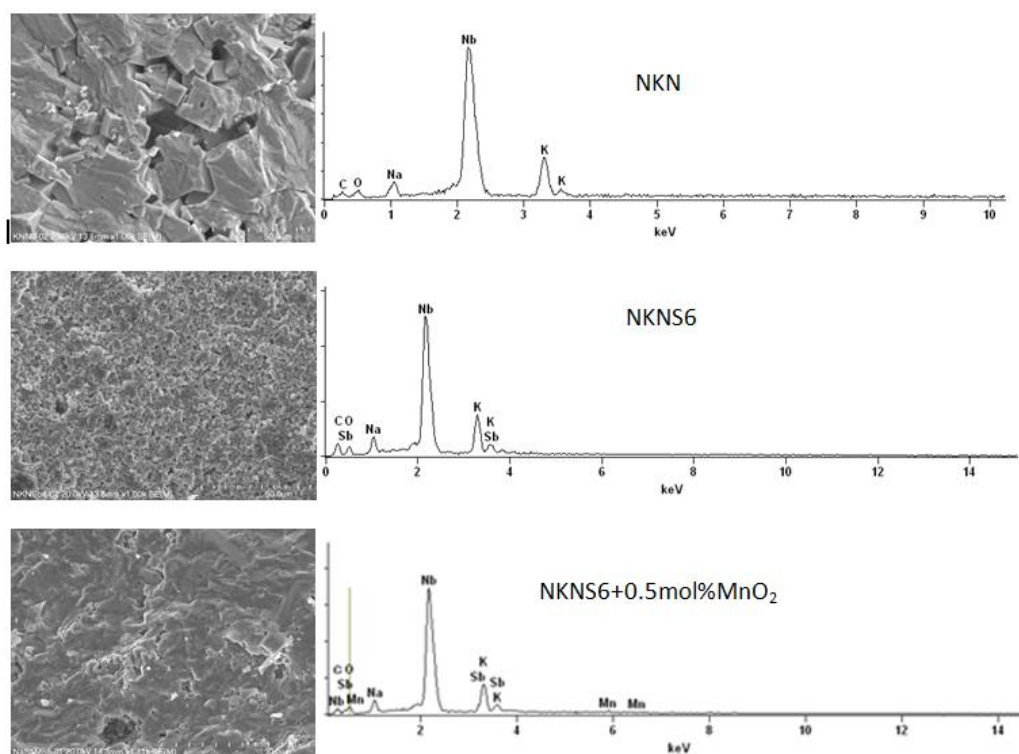
Generalnie wprowadzenie jonów manganu pozwoliło na nieznaczne obniżenie temperatury ostatniego spiekania badanych materiałów, co osłabiło proces „ucieczki” lotnych komponentów.

II.2 Badania mikrostrukturalne i strukturalne

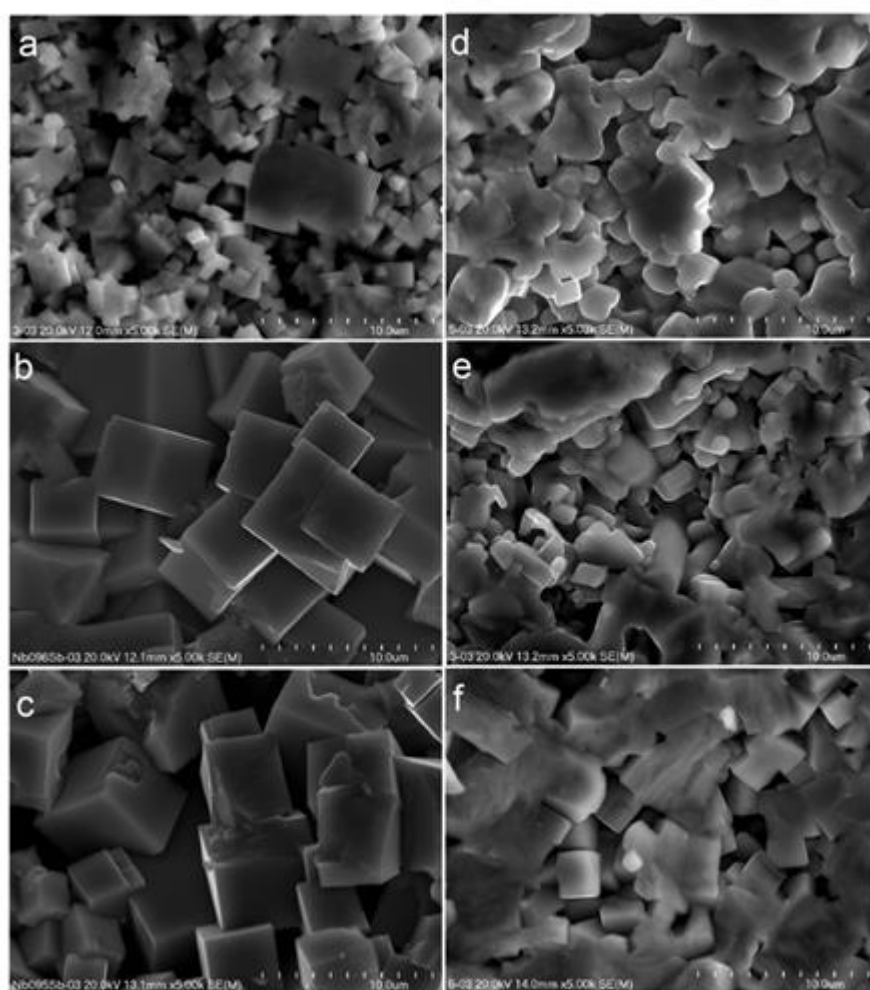
Analizę mikrostruktury przeprowadzono na elektronowym mikroskopie skaningowym (SEM) Hitachi S – 4700 z systemem do mikroanalizy rentgenowskiej Noran – Vantage, po uprzednim napyleniu powierzchni próbek węglem. Napięcie przyspieszające wynosiło 20 kV. Mikroskop posiadał krzemowo – litowy detektor promieniowania rentgenowskiego, detektor elektronów wtórnych o małej energii oraz detektor elektronów wstecznych rozproszonych. Dzięki wykorzystaniu dyspersji promieniowania X (EDS), aparatura umożliwiła równoczesne ilościowe określenie składu chemicznego próbek.



Rys. 16. Zdjęcia mikrostruktury czystego NKN (a), NKN+0.5%molMnO₂ spiekane w temperaturze 1090°C (b), 1100°C (c) i 1110°C (d) [33].



Rys. 17. Zdjęcia SEM i EDS NKN, Na_{0.5}K_{0.5}(Nb_{0.94}Sb_{0.06})O₃ (NKNS6) i NKNS6+0.5%molMnO₂ [34].



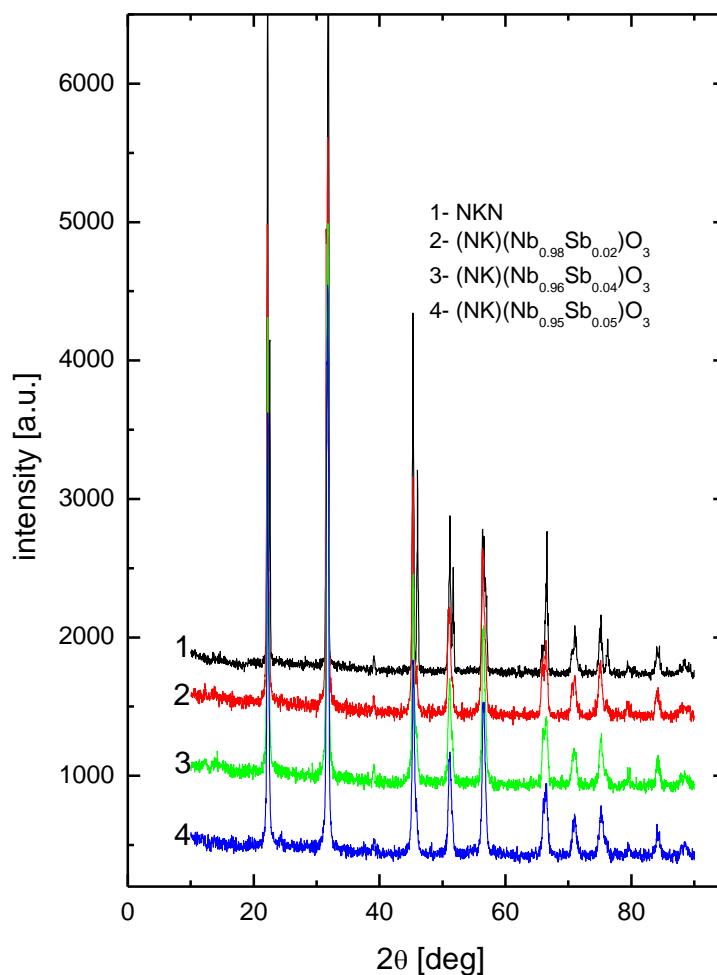
Rys. 18. Zdjęcie mikrostruktury $\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5}(\text{Nb}_{1-x}\text{Sb}_x)\text{O}_3$: $x=0.04$ (a), $x=0.05$ (b), $x=0.06$ (c) oraz $\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5}(\text{Nb}_{1-x}\text{Sb}_x)\text{O}_3+0.5\text{mol}\%\text{MnO}_2$: $x=0.04$ (d), $x=0.05$ (e) i $x=0.06$ (f) [35].

Na rysunku 16 przedstawiono zdjęcia mikrostruktury czystego NKN (a) oraz $\text{NKN}+0.5\%\text{mol}\text{MnO}_2$ spiekane w temperaturze 1090°C (b), 1100°C (c) i 1110°C (d). Z rysunku tego widać mikrostrukturę gęsto upakowaną z raczej wyraźnymi granicami ziaren. Dla ceramiki spiekanej w temperaturze 1090°C widoczna jest spora liczba porów, a granice ziaren są słabo zarysowane. Podobna sytuacja występuje dla ceramiki spiekanej w temperaturze 1110°C . Natomiast ceramika spiekana w temperaturze 1100°C charakteryzuje się optymalną mikrostrukturą.

Jak widać z rysunków 16-18 wprowadzenie do NKN jonów antymonu powoduje nieznaczny wzrost rozmiaru ziarna, natomiast wprowadzenie do tak otrzymanych materiałów jonów manganu powoduje powstanie dodatkowych porów oraz zmniejszenie rozmiarów ziaren. Analiza chemiczna wskazuje na skład chemiczny próbek zgodny

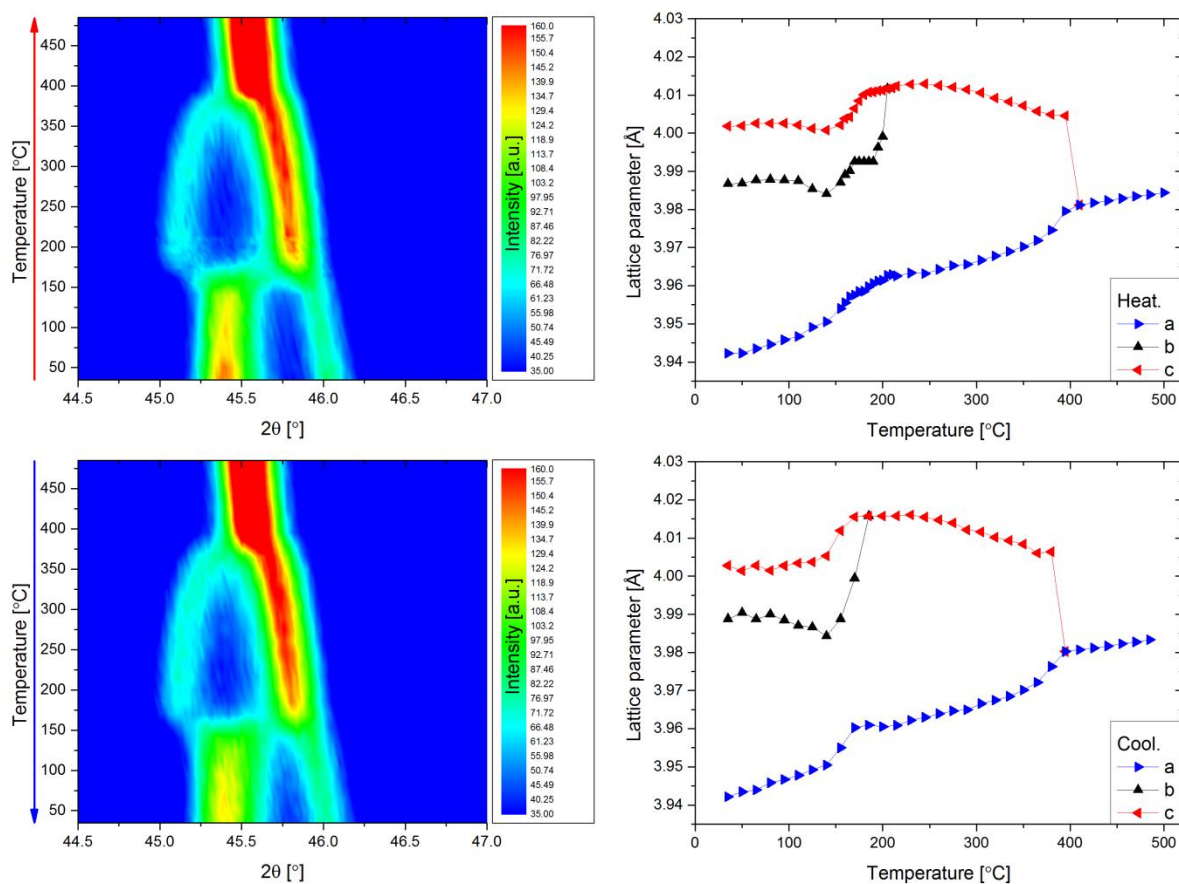
z nominalnym. Podobna analiza wykonana dla pozostałych materiałów również wskazuje na skład chemiczny zgodny z nominalnym.

Pomiary rentgenowski zostały wykonane przy pomocy proszkowego dyfraktometru Seifera XRD 3000 TT (promieniowanie $\text{CuK}\alpha$ o długości $\lambda=1.5405\text{\AA}$, napięcie 45kV, natężenie 30mA) w zakresie kątowym $2\Theta=20-90$. Pomiary wykonano w funkcji temperatury 20-450°C) stosując wysokotemperaturową przystawkę firmy Materials Research Instruments. Stałe sieciowe zostały wyznaczone przy pomocy programu POWDER.

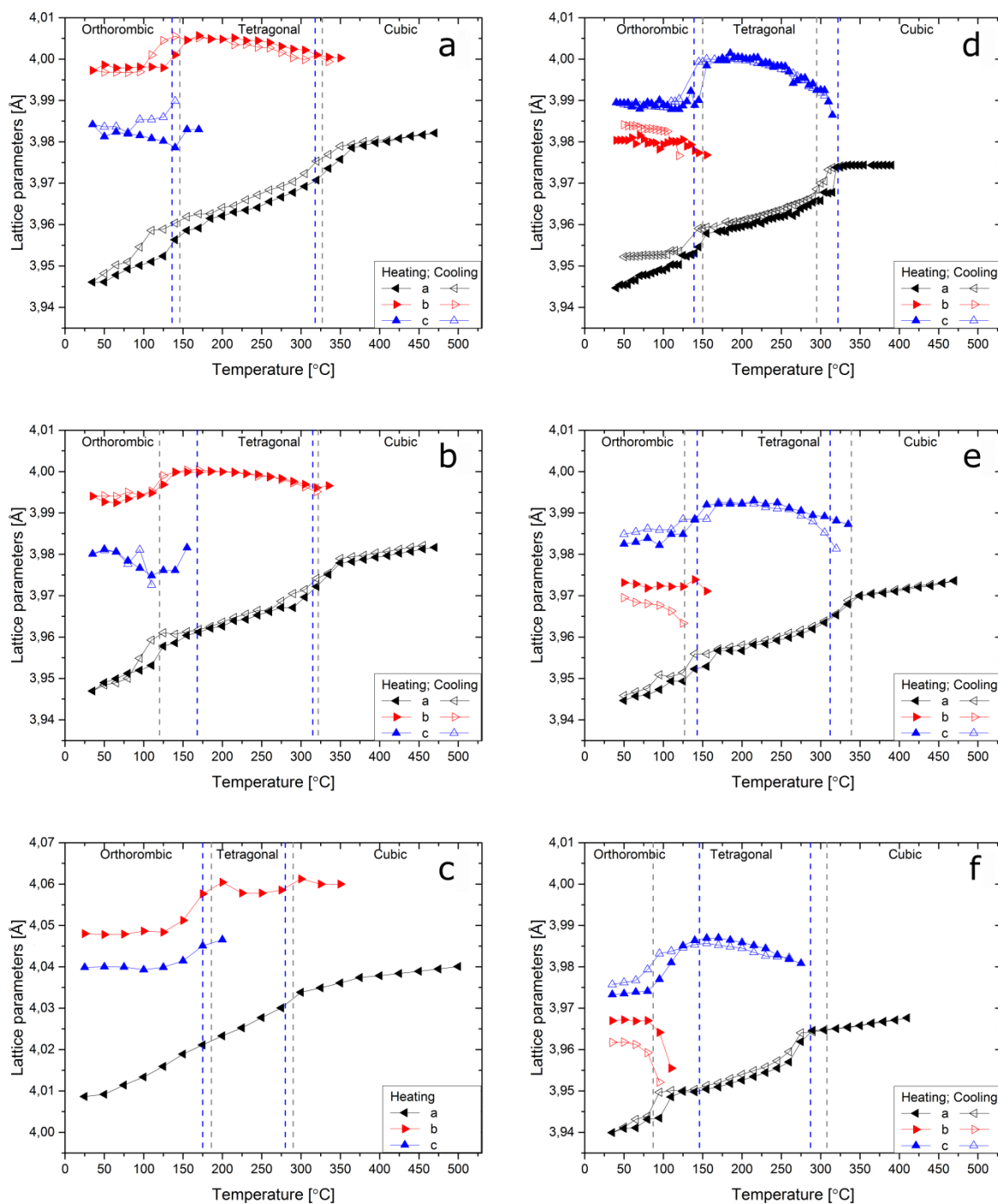


Rys. 19. Widma rentgenowskie $\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5}(\text{Nb}_{1-x}\text{Sb}_x)\text{O}_3$ dla $x=0$ (1), 0.02 (2), 0.04 (3) i 0.05 (4) [36].

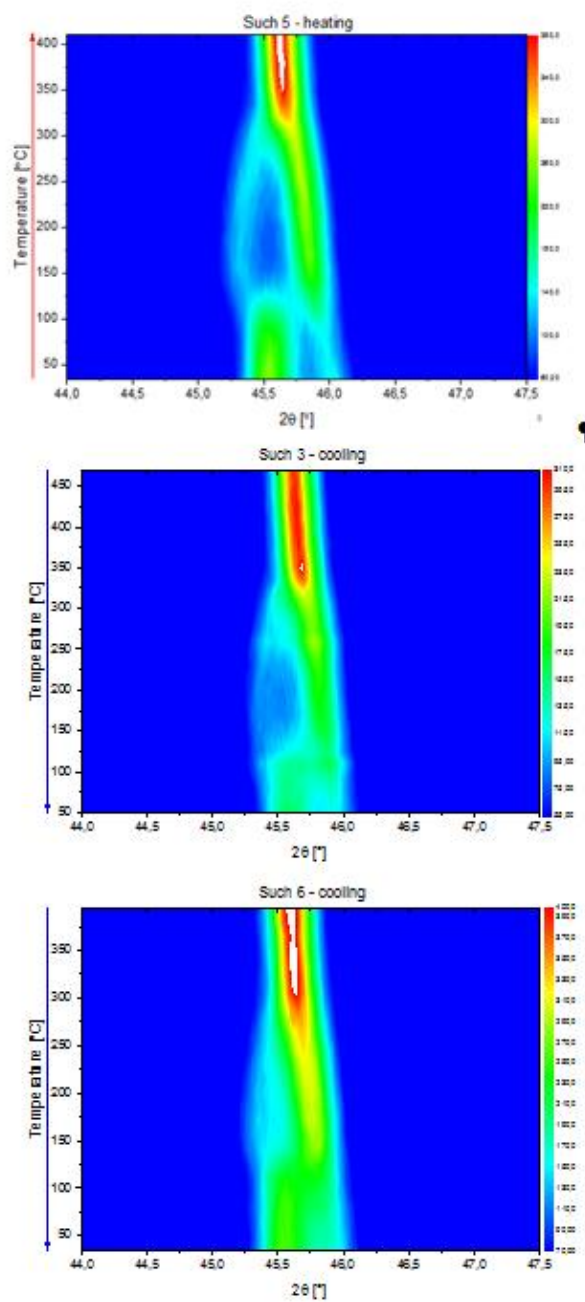
Widma rentgenowskie przedstawione na rysunku 19 wskazują na czystą strukturę perowskitu o symetrii rombowej dla $\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5}(\text{Nb}_{1-x}\text{Sb}_x)\text{O}_3$ ($0 \leq x \leq 0.06$). Dokładna analiza tych widm pokazuje lekkie przesunięcie niektórych pików dyfrakcyjnych w stronę wyższych kątów dyfrakcyjnych, co może być związane z mniejszym promieniem jonowym jonu Sb^{5+} w stosunku do jonu który podstawia (Nb^{5+}). Kolejne rysunki (20-22) potwierdzają, że badane materiały mają symetrię rombową i wykazują sekwencję przemian fazowych identyczną z występującą w czystym NKN. Z rysunków tych widać również zmniejszenie rozmiarów komórki elementarnej (zmniejszenie jej objętości) po wprowadzeniu jonów Sb^{5+} , czego należało oczekiwać z uwagi na mniejszy promień jonowy tego jonu w stosunku do promienia jonowego jonu Nb^{5+} . Dokładna analiza wyników rentgenowskich wskazuje, że wprowadzenie jonów manganu zarówno do czystego NKN, jak i do $\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5}(\text{Nb}_{1-x}\text{Sb}_x)\text{O}_3$ również prowadzi do zmniejszenia objętości komórki elementarnej. Efektu tego należało się spodziewać, gdyż zarówno jon Mn^{2+} wbudowujący się w podsieć A, jak i jon Mn^{4+} wbudowujący się w podsieć B, mają promienie jonowe mniejsze niż odpowiednie jony macierzyste (patrz również rozdział II.6). Zwraca uwagę wpływ temperatury spiekania na parametry komórki elementarnej $\text{NKN}+0.5\text{mol\%MnO}_2$ (Rys. 23). Wymienione wyniki wskazują na kompletne wbudowanie jonów antymonu i manganu do struktury krystalicznej NKN.



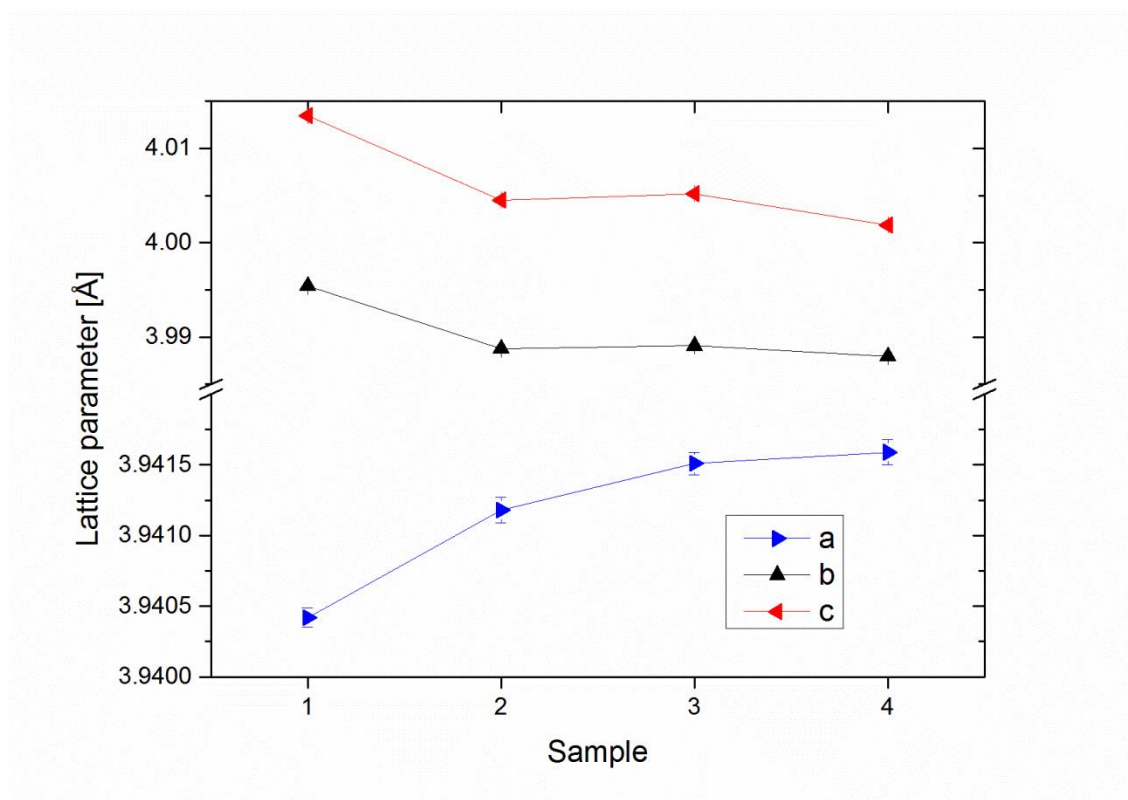
Rys. 20. Część widma rentgenowskiego w funkcji temperatury dla procesów grzania i chłodzenia (odpowiednio rysunek górny i dolny z lewej strony) pokazująca rozszczepienie pików dyfrakcyjnych (200) oraz zależność parametrów sieci dla procesów grzania/chłodzenia dla NKN+0.5mol%MnO₂ (rysunki z prawej strony) [33].



Rys. 21. Zależność parametrów sieci od temperatury dla $\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5}(\text{Nb}_{1-x}\text{Sb}_x)\text{O}_3$: $x=0.04$ (a), $x=0.05$ (b) i $x=0.06$ (c) oraz dla $\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5}(\text{Nb}_{1-x}\text{Sb}_x)\text{O}_3+0.5\text{mol}\%\text{MnO}_2$: $x=0.04$ (d), $x=0.05$ (e) i $x=0.06$ (f) w procesie grzania (symbole pełne) i chłodzenia (symbole puste). Linie przerywane pionowe odpowiadają temperaturom przemian fazowych otrzymanych z pomiarów DSC (kolor szary) i z pomiarów dielektrycznych (kolor niebieski) [35].

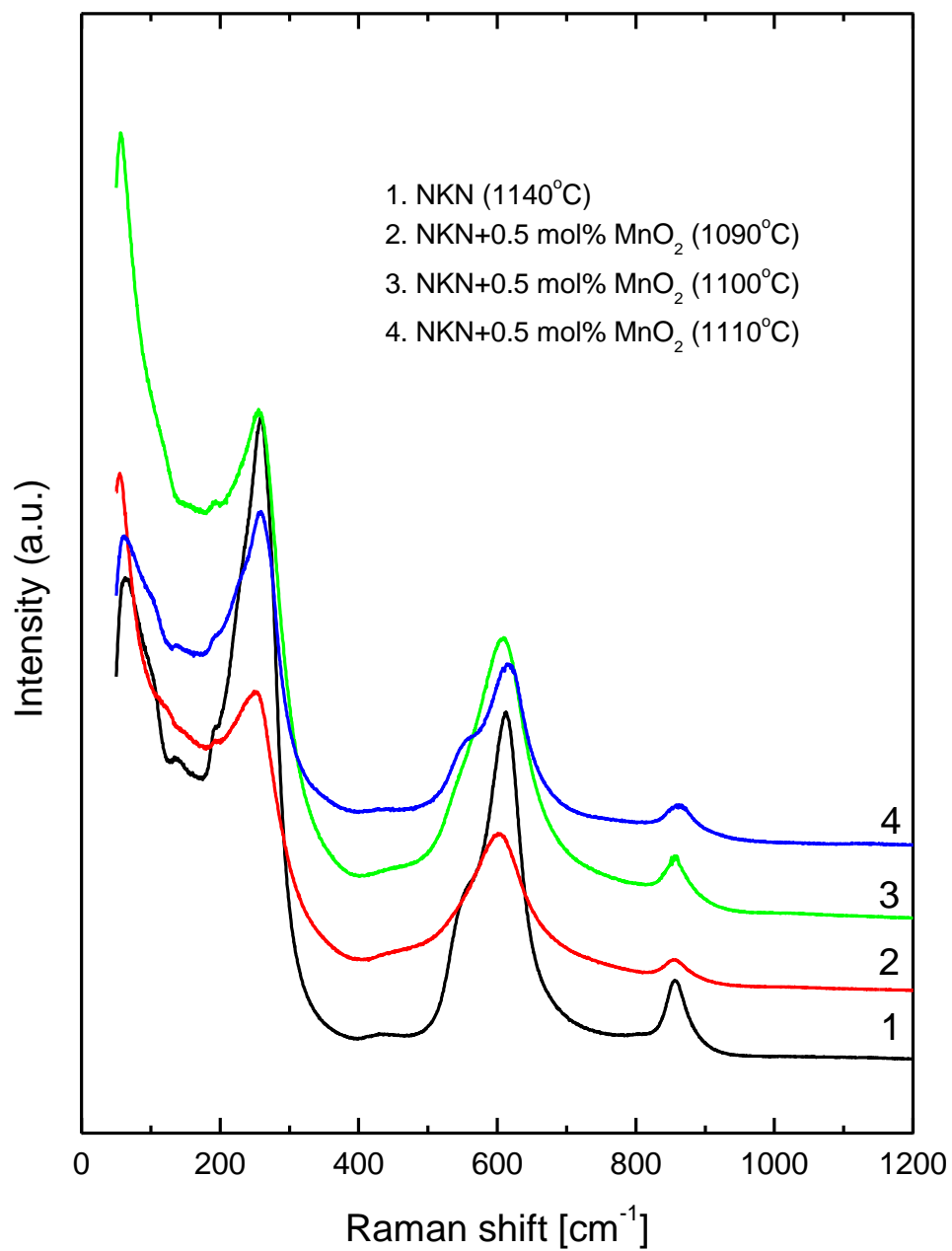


Rys. 22. Część widma rentgenowskiego w funkcji temperatury pokazująca rozszczepienie piku dyfrakcyjnego (200) dla $\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5}(\text{Nb}_{0.96}\text{Sb}_{0.04})\text{O}_3+0.5\text{mol\%MnO}_2$ (rysunek górny), $\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5}(\text{Nb}_{0.95}\text{Sb}_{0.05})\text{O}_3+0.5\text{mol\%MnO}_2$ (rysunek środkowy) i $\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5}(\text{Nb}_{0.94}\text{Sb}_{0.06})\text{O}_3+0.5\text{mol\%MnO}_2$ (rysunek dolny).

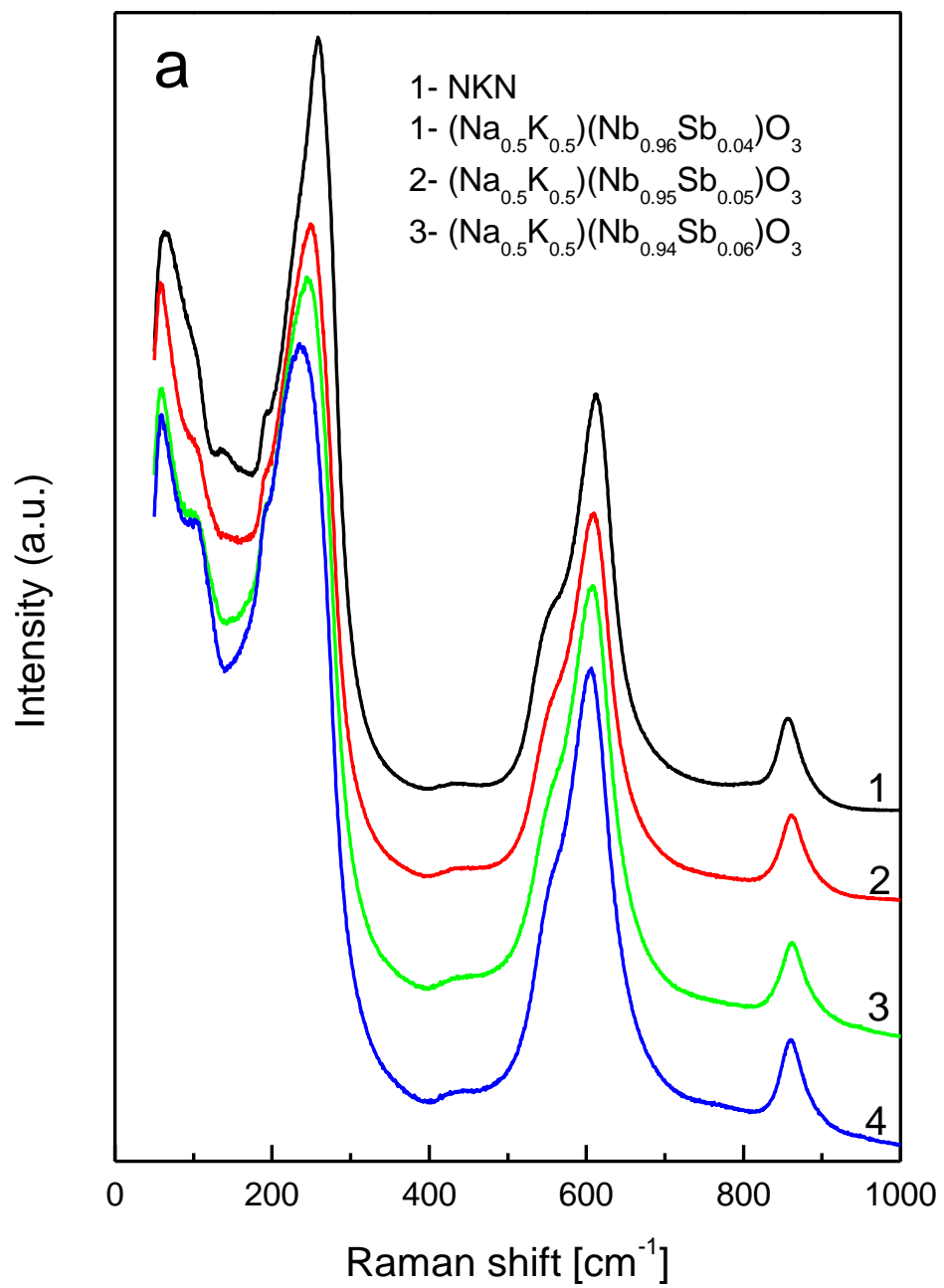


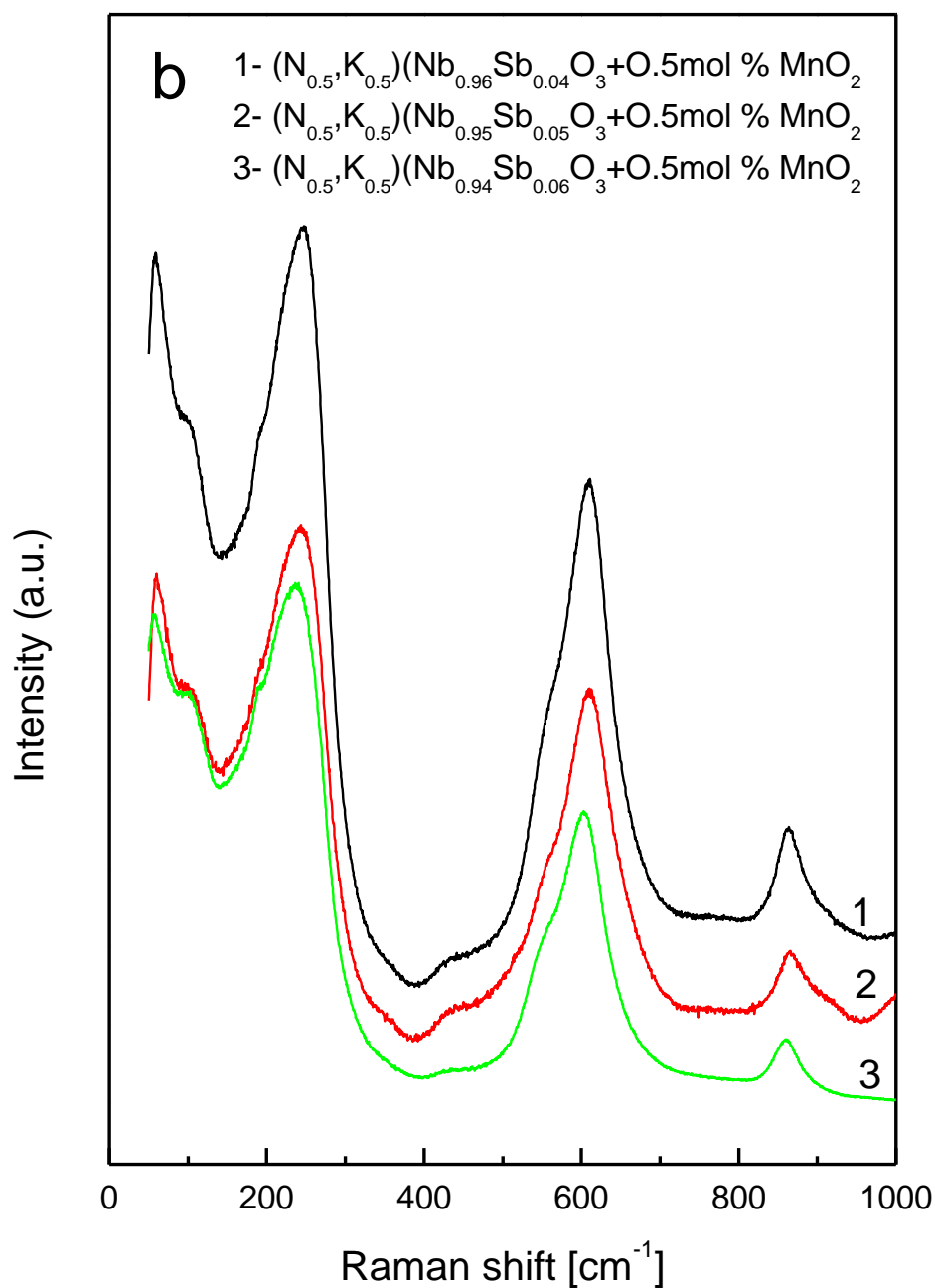
Rys. 23. Zależność parametrów sieci krystalicznej od temperatury spiekania dla NKN (próbka 1) i NKN+0.5mol%MnO₂ spiekane w temperaturze 1110°C (próbka 2), 1100°C (próbka 3) oraz 1090°C (próbka 4) [33].

Badania ramanowskie zostały wykonane na spektrometrze Bio-Rad FTS 6000 z wykorzystaniem lasera Nd-Yag, o pasmie wzbudzenia 1064nm oraz mocy 200mW. Rozdzielczość wynosiła 4cm⁻¹.



Rys. 24. Spektrogramy NKN i NKN+0.5mol%MnO₂ w temperaturze pokojowej [33].





Rys. 25. Spektre ramanowskie $\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5}(\text{Nb}_{1-x}\text{Sb}_x)\text{O}_3$ (a) i $\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5}(\text{Nb}_{1-x}\text{Sb}_x)\text{O}_3\text{NKN}+0.5\text{mol \% MnO}_2$ (b) w temperaturze pokojowej [35].

Na rysunku 24 przedstawiono spektra ramanowskie dla $\text{NKN}+0.5\text{mol \% MnO}_2$ otrzymanego w różnych temperaturach. Choć spektra te są podobne do siebie, to dokładniejsza ich analiza wykazuje pewne różnice. Mianowicie, spektra dla ceramiki otrzymanej w temperaturze 1090°C mają niskie natężenie i są rozmyte, podczas gdy dla ceramiki otrzymanej w temperaturze 1100°C ich natężenie jest wyższe, a piki bardziej „ostre”. Natomiast wzrost temperatury spiekania do 1110°C powoduje, że spektra znów

stają się rozmyte, a ich natężenie zmniejsza się. Stąd wniosek, że temperatura spiekania 1100°C jest optymalną. Wniosek ten jest zgodny z wynikami badań mikrostrukturalnych, dielektrycznych i termicznych (DSC) (rysunki 16 , 26 i 40 dla porównania). Spektrum ramanowskie dla NKN+0.5%molMnO₂ (1100°C) jest podobne do obserwowanego w czystym NKN (Rys. 24). Widoczne jest jedynie bardzo małe przesunięcie głównych pasm w stronę wyższych częstotliwości oraz nieznaczne rozmycie i obniżenie ich natężenia. Efekty te są związane z nieznacznym obniżeniem średniej masy jonów w podsięci *A* i/lub *B* oraz wzrostem stopnia nieporządku w tych podsięciach po wprowadzeniu jonów manganu.

Na rysunku 25. zamieszczono spectra ramanowskie dla czystego NKN, NKNS oraz NKNS+0.5%molMnO₂. NKN ma w temperaturze pokojowej symetrię rombową C_{2v} , dla której występuje 12 ramanowsko aktywnych modów: $4A_1+4B_1+3B_2+A_1$ [37]. Na rysunku 25 widoczne są dla tego materiału cztery główne pasma (piki) w okolicy 63, 260, 612 i 857 cm⁻¹. Dodatkowo można zauważyć słabe pasma w okolicy 137 i 450 cm⁻¹ oraz słabe anomalie z prawej strony modu 63 cm⁻¹ i z lewej strony modów 260 i 612 cm⁻¹. Spectrum to jest bliźniaczo podobne do przedstawionego w pracy [37]. Z uwagi na identyczną symetrię fazy w temperaturze pokojowej, spektra dla NKNS są podobne do obserwowanych w czystym NKN. Można zauważyć jedynie nieznaczne przesunięcie niektórych pasm w stronę niższych częstotliwości oraz nieznaczne ich rozmycie. Efekty te spowodowane są nieznacznym wzrostem średniej masy jonów okupujących podsięć *B* oraz wzrostem stopnia jej nieporządku po wprowadzeniu jonu antymonu. W przypadku wprowadzenia do NKNS jonów manganu, w zasadzie następuje jedynie nieznaczne rozmycie pasm ramanowskich, co może być spowodowane wzrostem stopnia nieporządku w obydwu podsięciach.

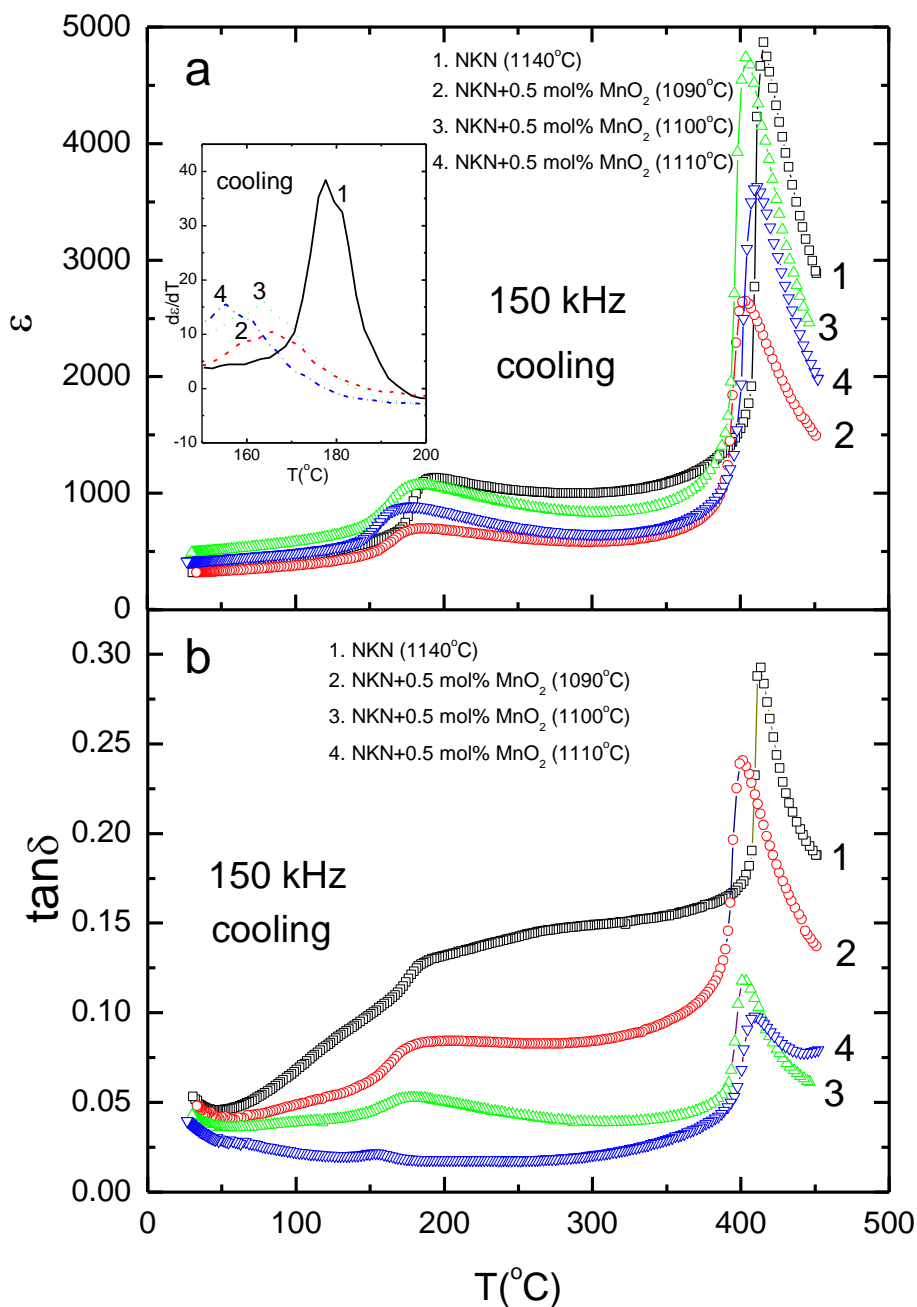
II.3 Pomiary dielektryczne

Przenikalność oraz stratność dielektryczną mierzono za pomocą miernika BM 595A:

- zakres temperaturowy pomiaru: 30 – 500 °C; $f=100\text{ Hz} - 10\text{ kHz}$; $E_p=20\text{ V/cm}$
- krok 0.1 °C
- szybkość zmiany temperatury 2°C/min.

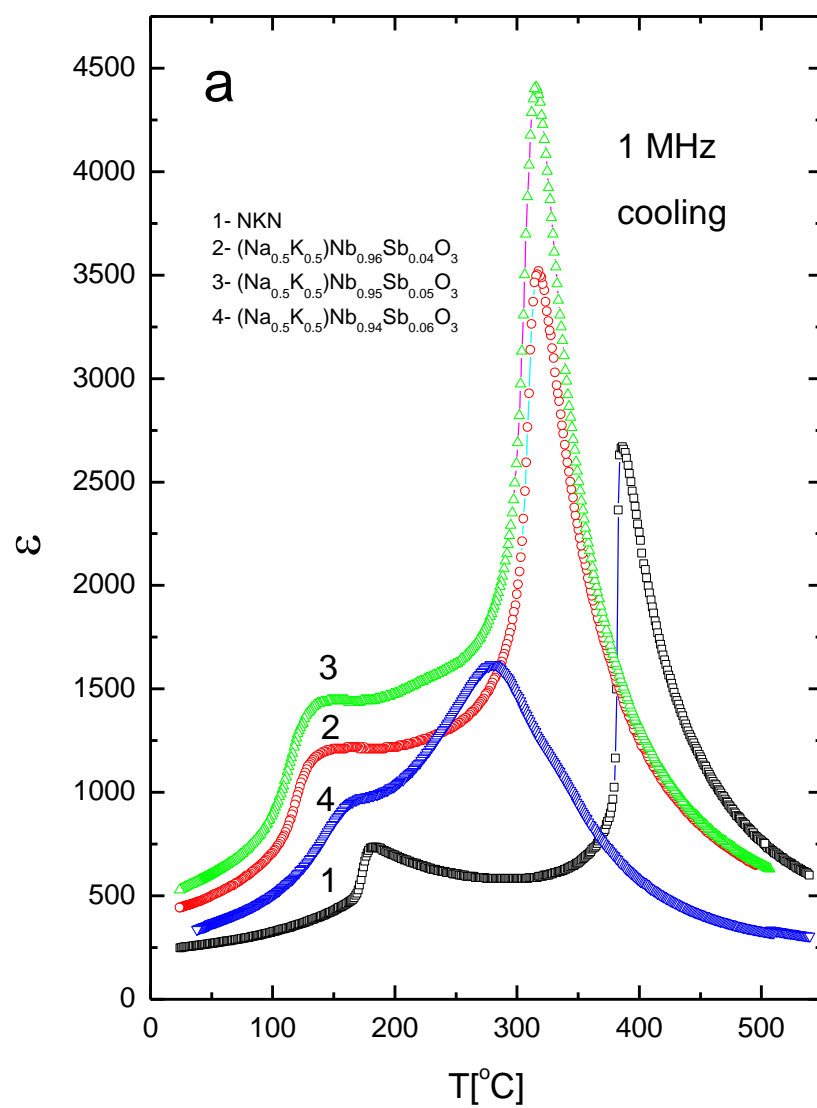
Nacisk jednoosiowy realizowany był za pomocą dźwigni i ciężarków. Przykładano go równolegle bądź prostopadle do pomiarowego pola elektrycznego. Po zakończeniu badań pod naciskiem wykonywano pomiar w procesach grzanie/chłodzenie przy $p=0$ barów. Taki

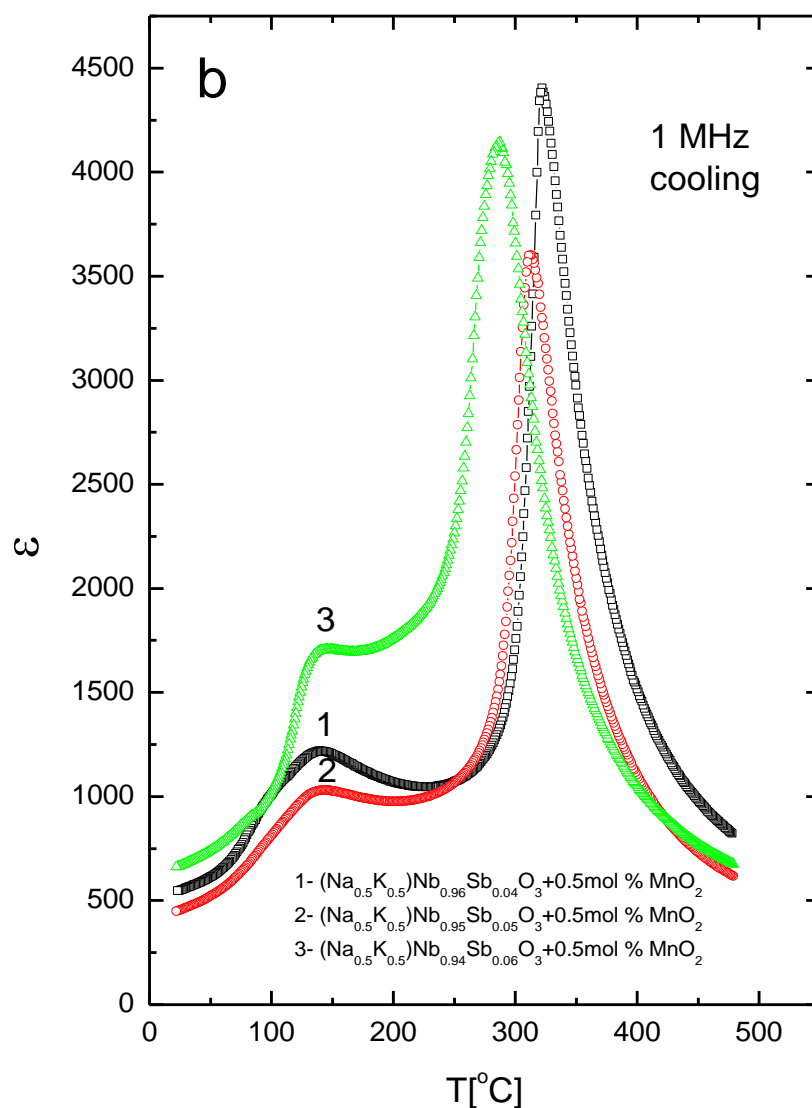
pomiar, każdorazowo wykazywał powrót próbek do przebiegów wyjściowych, co wskazywało na brak ich jakiegokolwiek degradacji mechanicznej.



Rys. 26. Zależność przenikalności i stratności dielektrycznej od temperatury dla NKN i NKN+0.5%molMnO₂. Na wstawce zaprezentowano wykres zależności $(d\epsilon/dT)$ - T niskotemperaturowej części tego rysunku pokazujący przesunięcie temperatury przemiany fazowej RO-T [33].

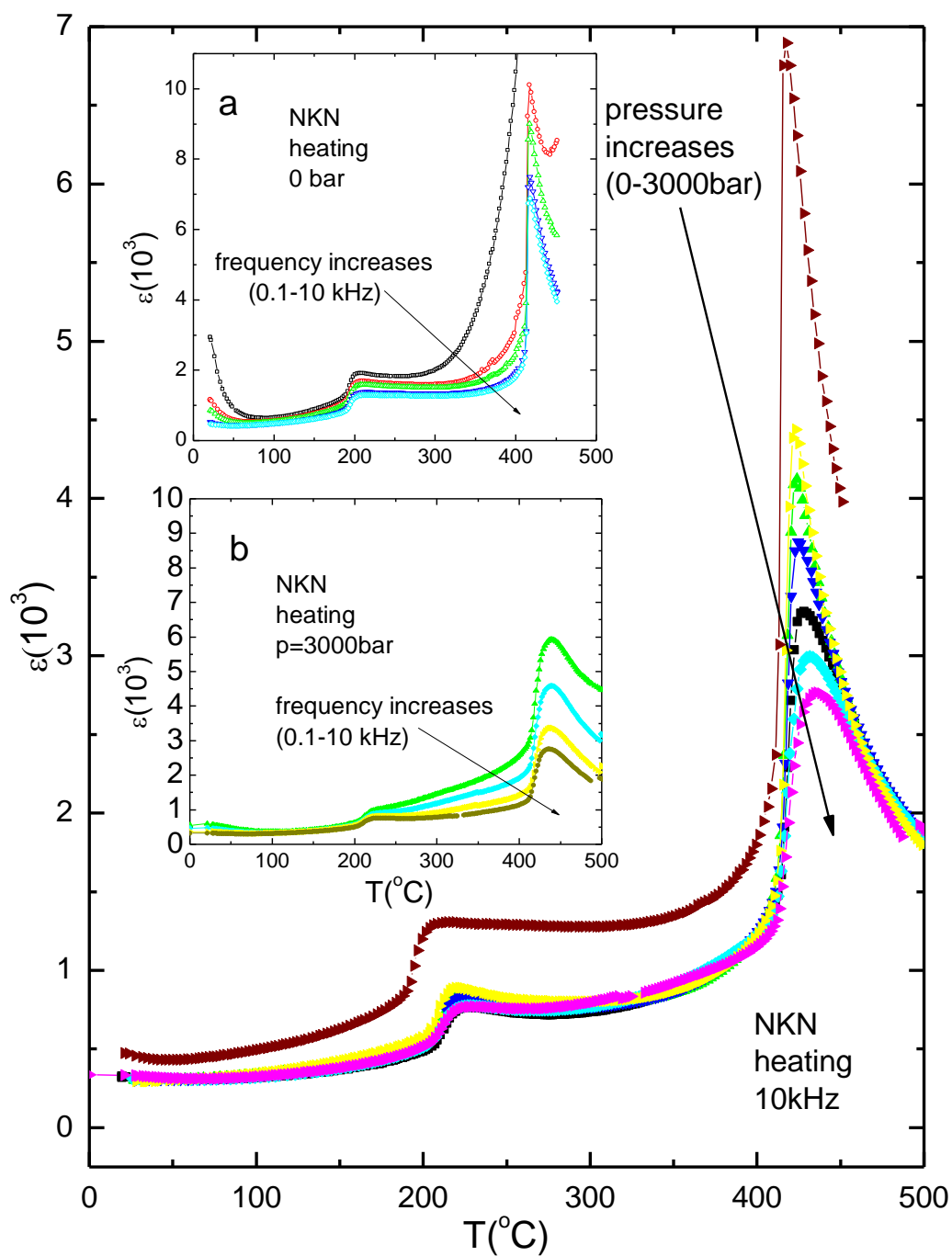
Generalnie wprowadzenie do NKN jonów manganu powoduje obniżenie wartości przenikalności dielektrycznej w punktach obydwu przemian fazowych oraz przesunięcie tych przemian w stronę temperatur niższych (Rys. 26). Efekty te najmocniej uwidaczniają się dla próbki spiekanej w temperaturze 1090°C. Dodatkowo dla tej próbki, anomalie obu wielkości w punktach przemianach fazowych wykazują oznaki rozmycia (szczególnie anomalia związana z niskotemperaturową przemianą fazową). Natomiast w przypadku próbki spiekanej w temperaturze 1100°C, wartość przenikalności dielektrycznej obniża się nieznacznie, a anomalie na krzywej $\epsilon(T)$ i $\tan\delta(T)$ zachowują „ostry” charakter. Wzrost temperatury spiekania do 1110°C powoduje na powrót wystąpienie krzywych $\epsilon(T)$ i $\tan\delta(T)$ podobnych do otrzymanych dla próbki spiekanej w temperaturze 1090°C. Wyniki te wskazują na temperaturę spiekania 1100°C, jako optymalną z punktu widzenia właściwości dielektrycznych.



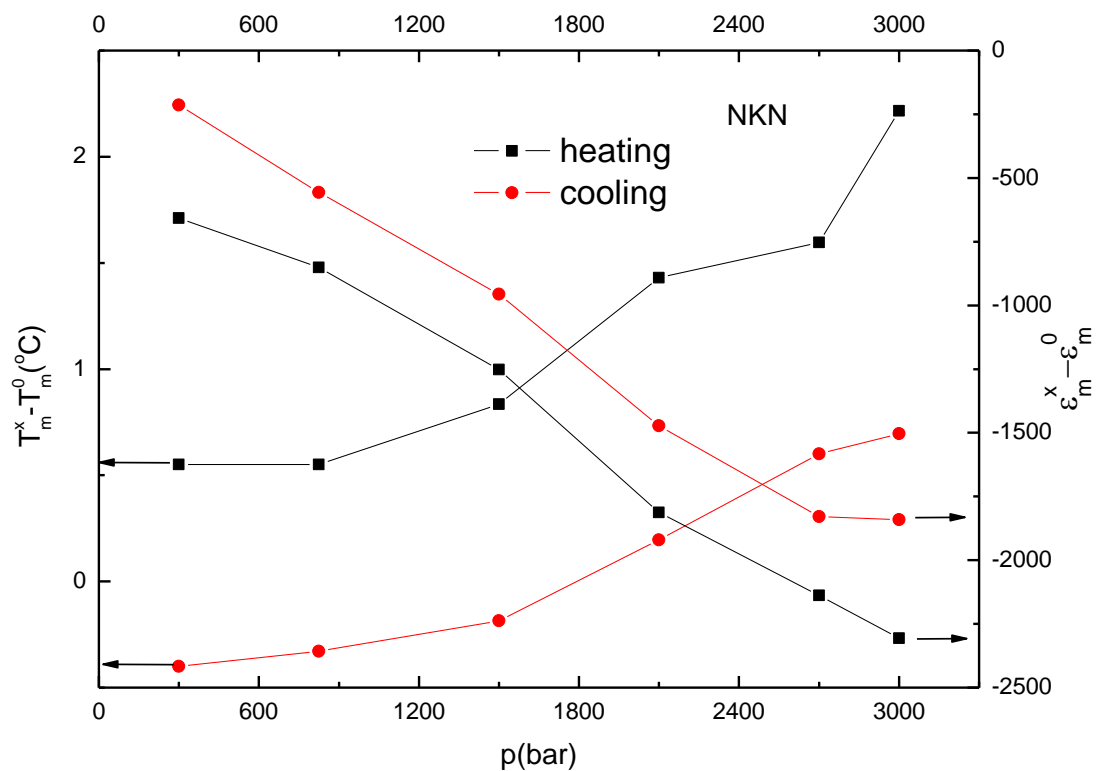


Rys. 27. Zależność przenikalności dielektrycznej od temperatury dla NKN i $\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5}(\text{Nb}_{1-x}\text{Sb}_x)\text{O}_3$ (a) oraz dla $\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5}(\text{Nb}_{1-x}\text{Sb}_x)\text{O}_3 + 0.5\text{mol \% MnO}_2$ (b) [35].

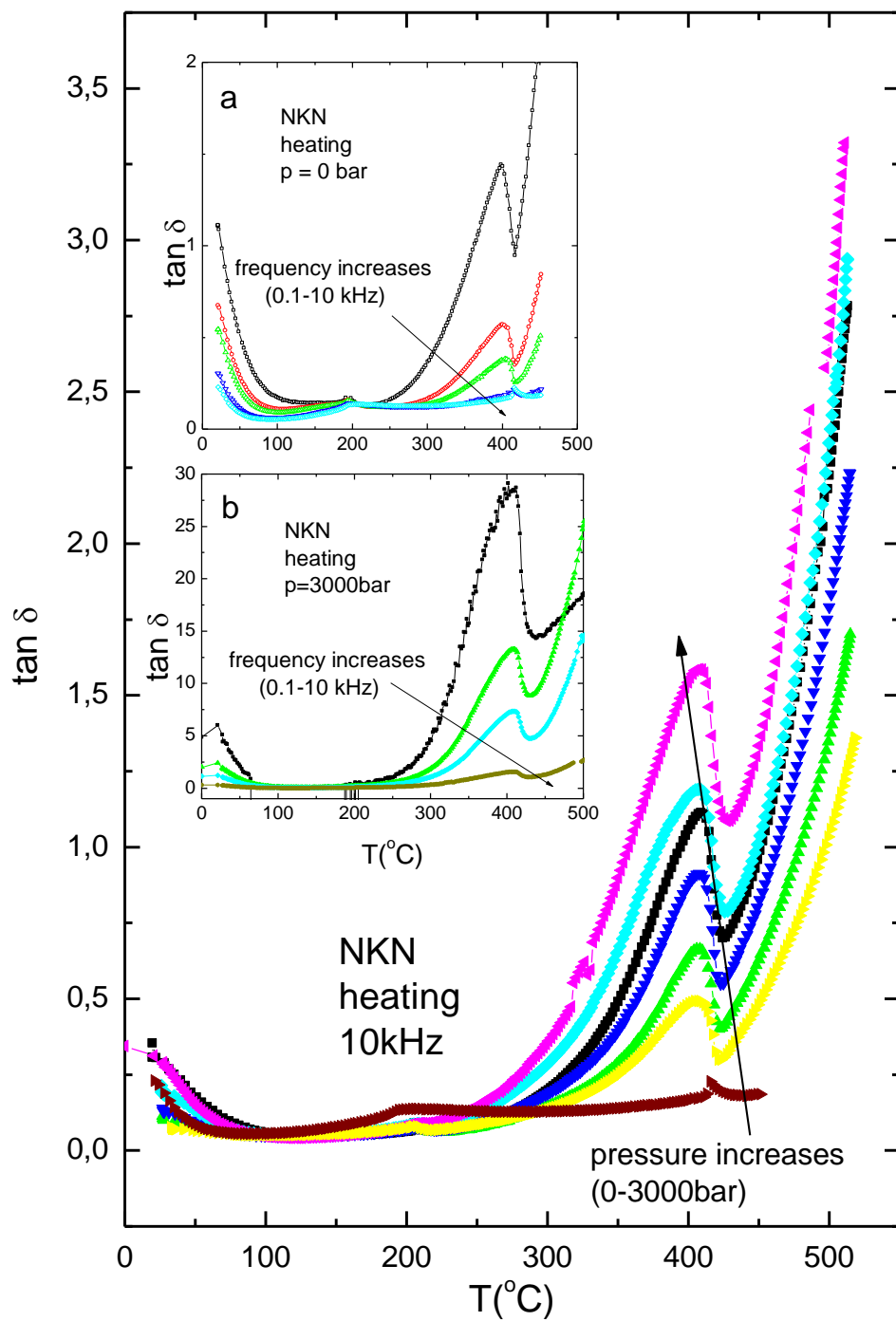
Wprowadzenie do NKN jonów antymonu najpierw prowadzi do wzrostu wartości przenikalności dielektrycznej, a później do jej obniżenia, przy równoczesnym przesunięciu temperatur obydwu przemian fazowych w stronę temperatur niższych (Rys. 27a). Natomiast po wprowadzeniu dodatkowo jonów manganu nie zarysowuje się wyraźna tendencja zmian obydwu wielkości (Rys. 27b).



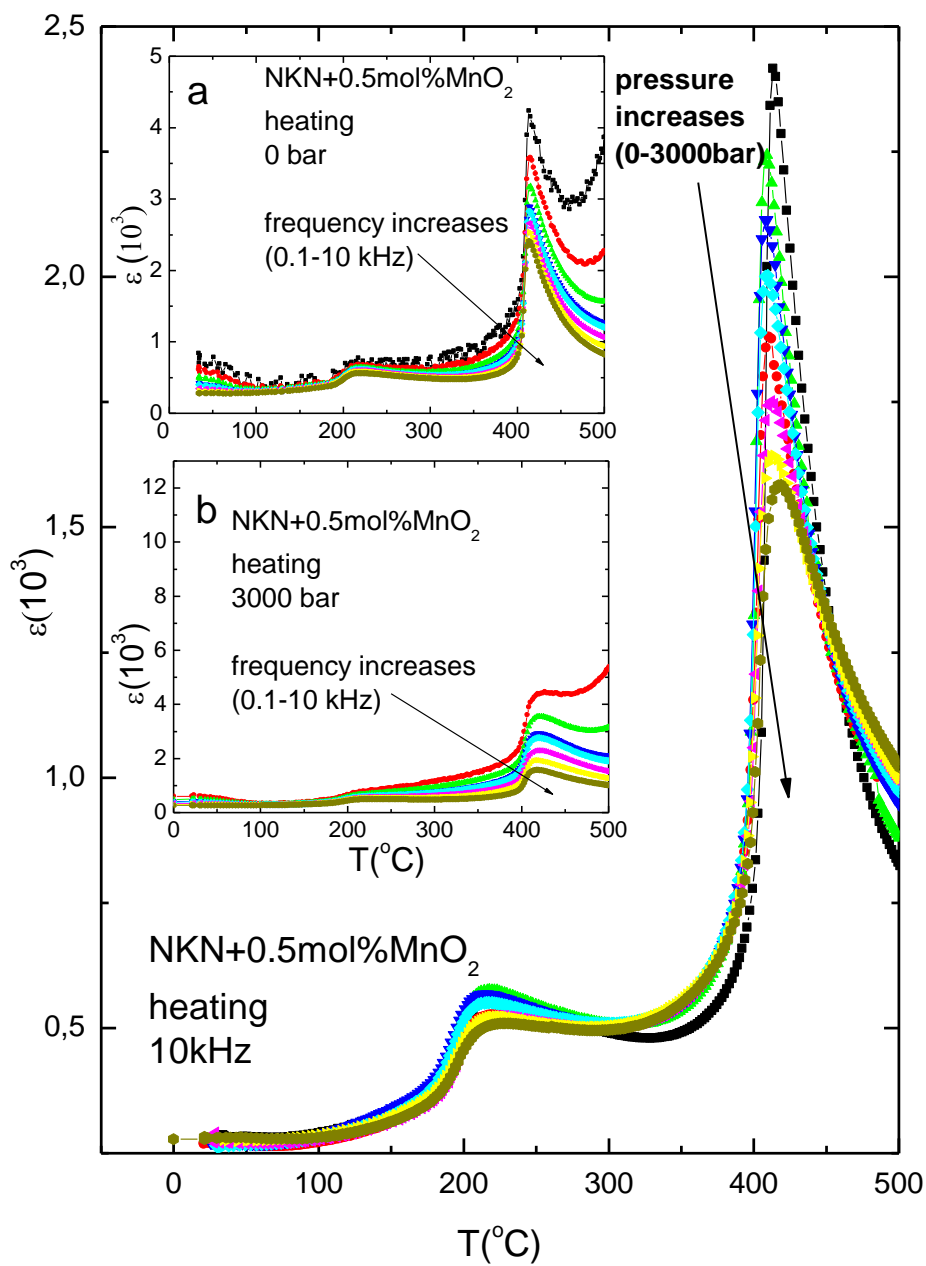
Rys. 28. Zależność przenikalności dielektrycznej od temperatury/nacisku dla NKN. Na wstawkach (a) i (b) pokazano zależność przenikalności dielektrycznej od temperatury/częstotliwości odpowiednio przy $p=0$ i 3000 barów [38].



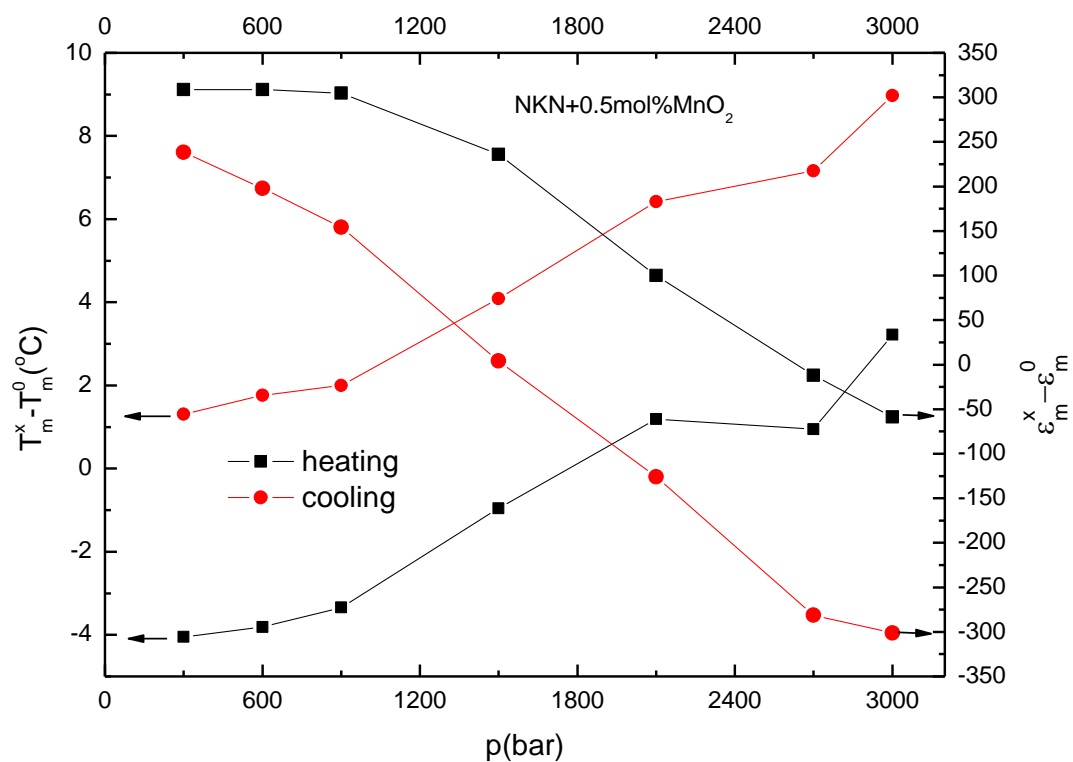
Rys. 29. Przesunięcie temperatury przy której występuje maksimum przenikalności dielektrycznej T_m oraz zmiana wartości przenikalności dielektrycznej w tym maksimum ϵ_m w funkcji nacisku dla NKN [38]. Temperatura o której mowa jest równocześnie temperaturą przemiany fazowej T-RE.



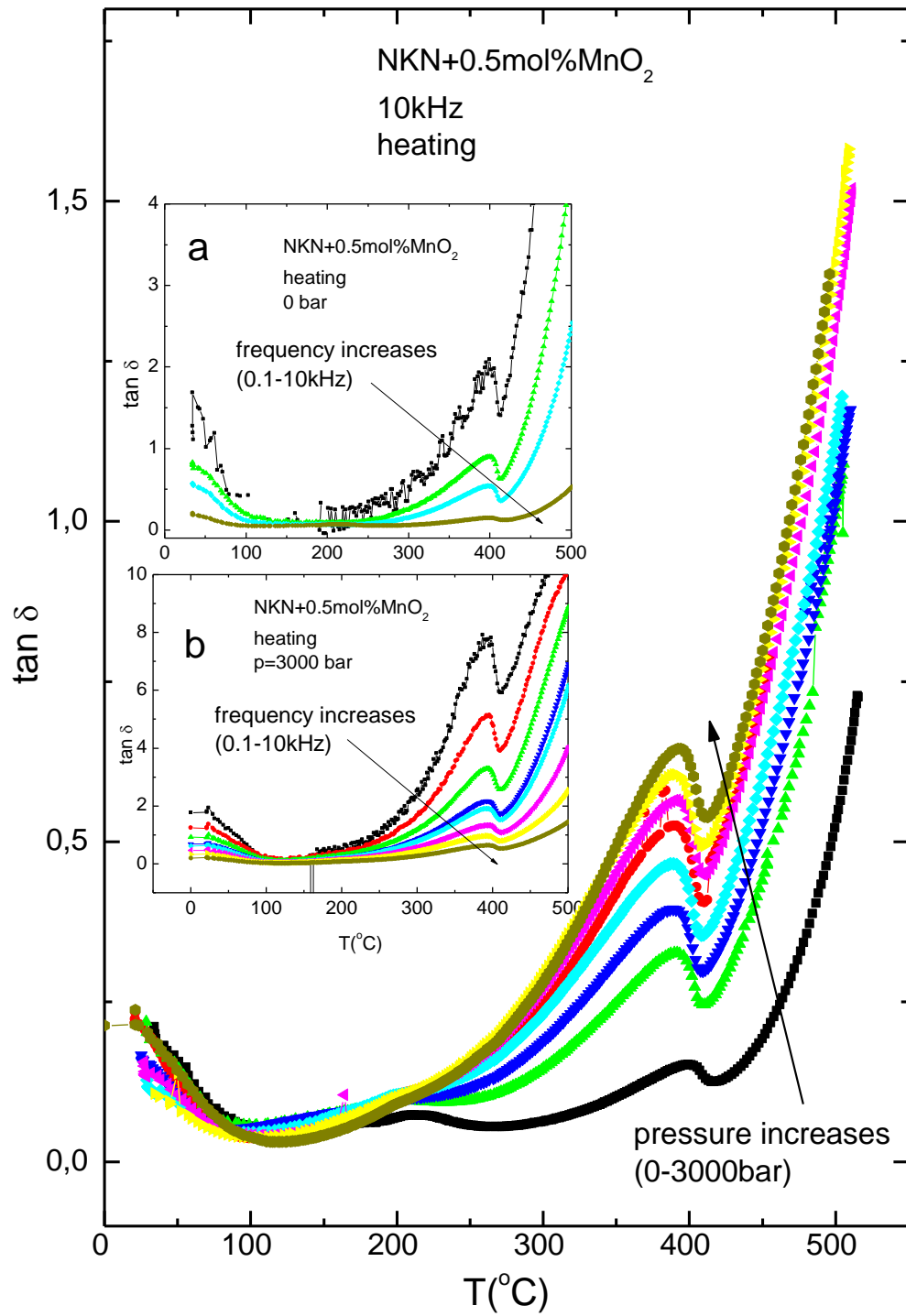
Rys. 30. Zależność stratności dielektrycznej $\tan \delta$ od temperatury/nacisku dla NKN. Na wstawkach (a) i (b) pokazano zależność przenikalności dielektrycznej od temperatury/częstotliwości odpowiednio przy $p=0$ i 3000 barów [38].



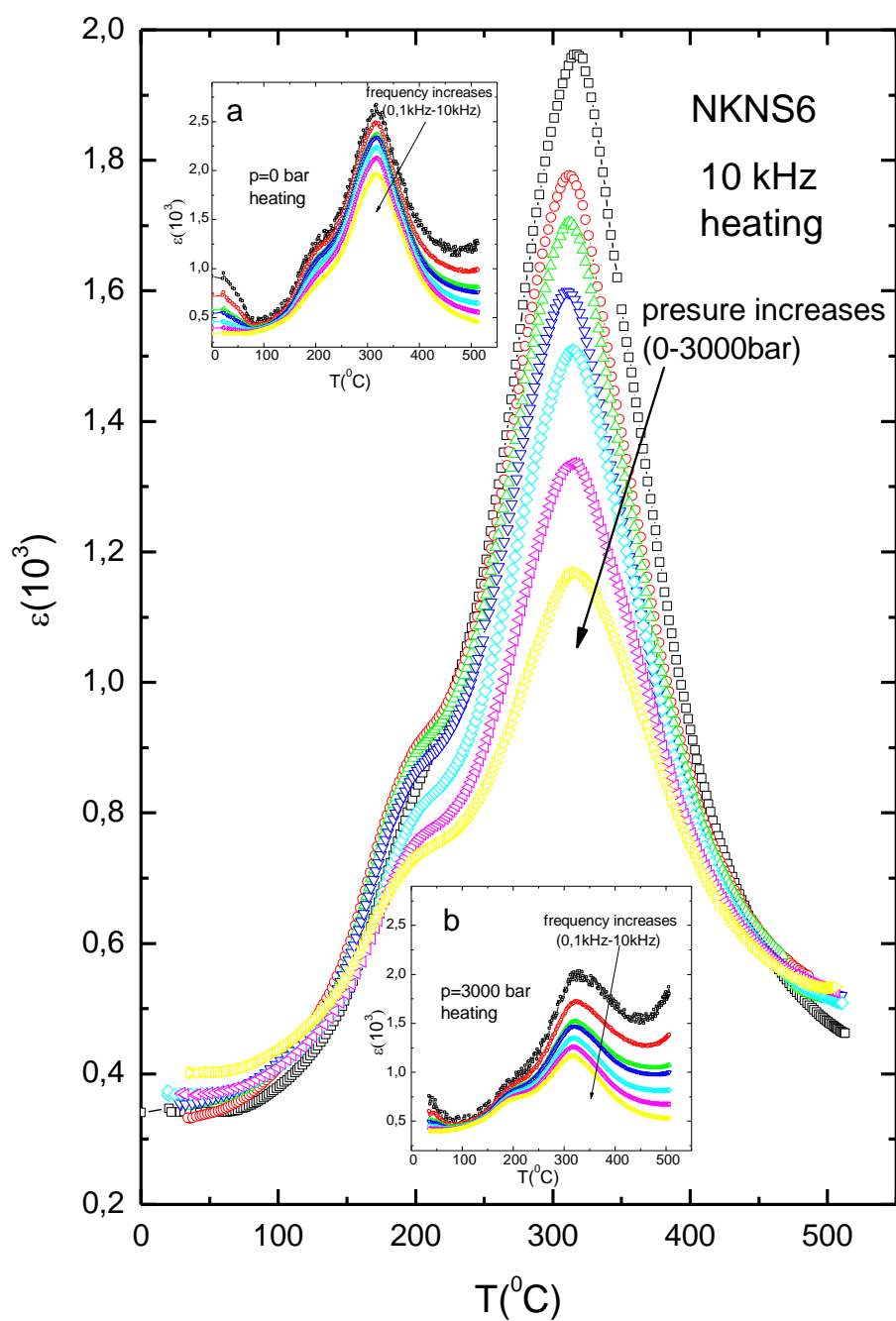
Rys. 31. Zależność przenikalności dielektrycznej od temperatury/nacisku dla NKN+0.5mol%MnO₂. Na wstawkach (a) i (b) pokazano zależność przenikalności dielektrycznej od temperatury/częstotliwości odpowiednio przy p=0 i 3000 barów [38].



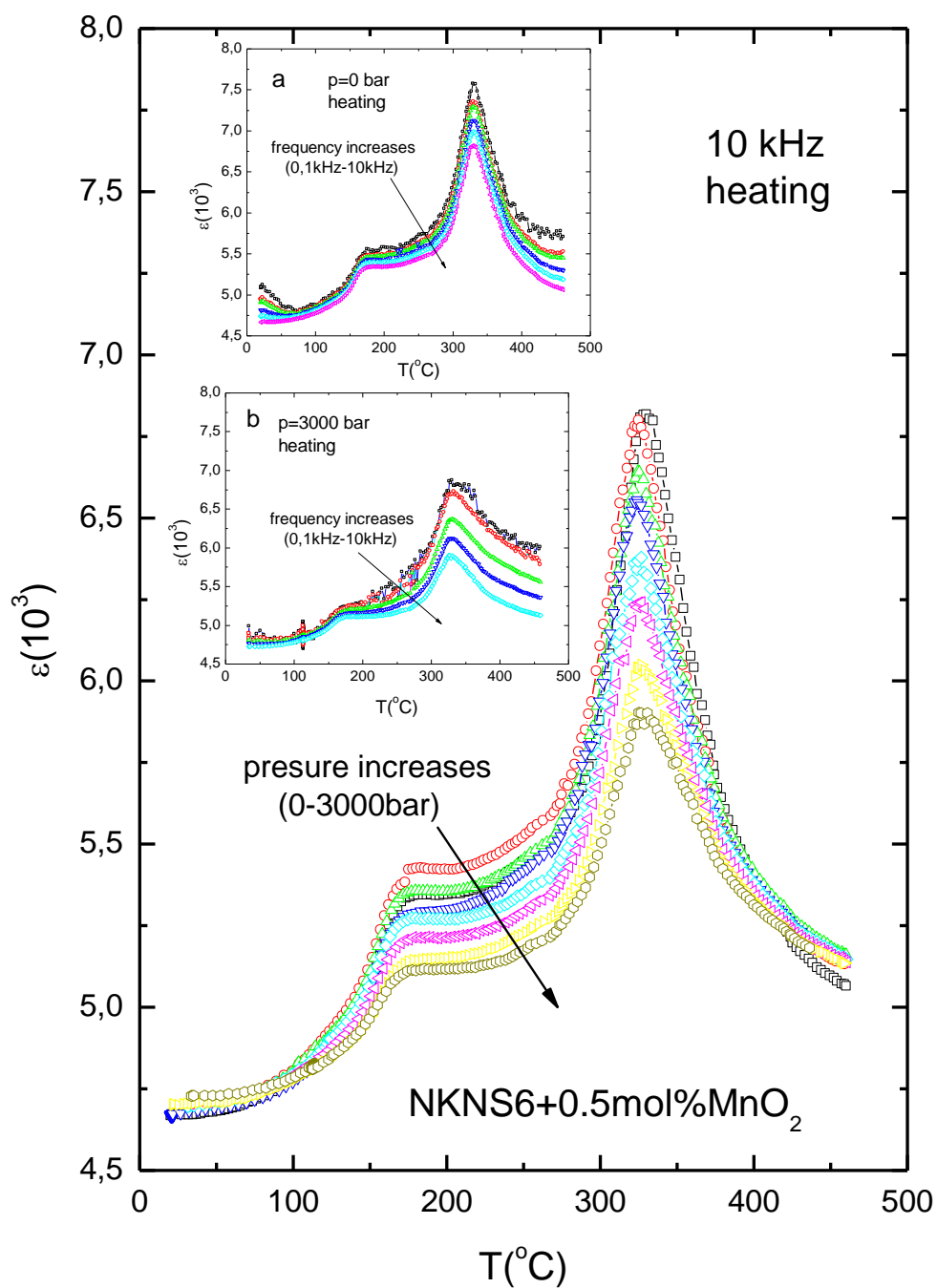
Rys. 32. Przesunięcie temperatury przy której występuje maksimum przenikalności dielektrycznej T_m oraz zmiana wartości przenikalności dielektrycznej w tym maksimum ϵ_m w funkcji nacisku dla NKN+0.5mol%MnO₂ [38]. Temperatura o której mowa jest równocześnie temperaturą przemiany fazowej T-RE.



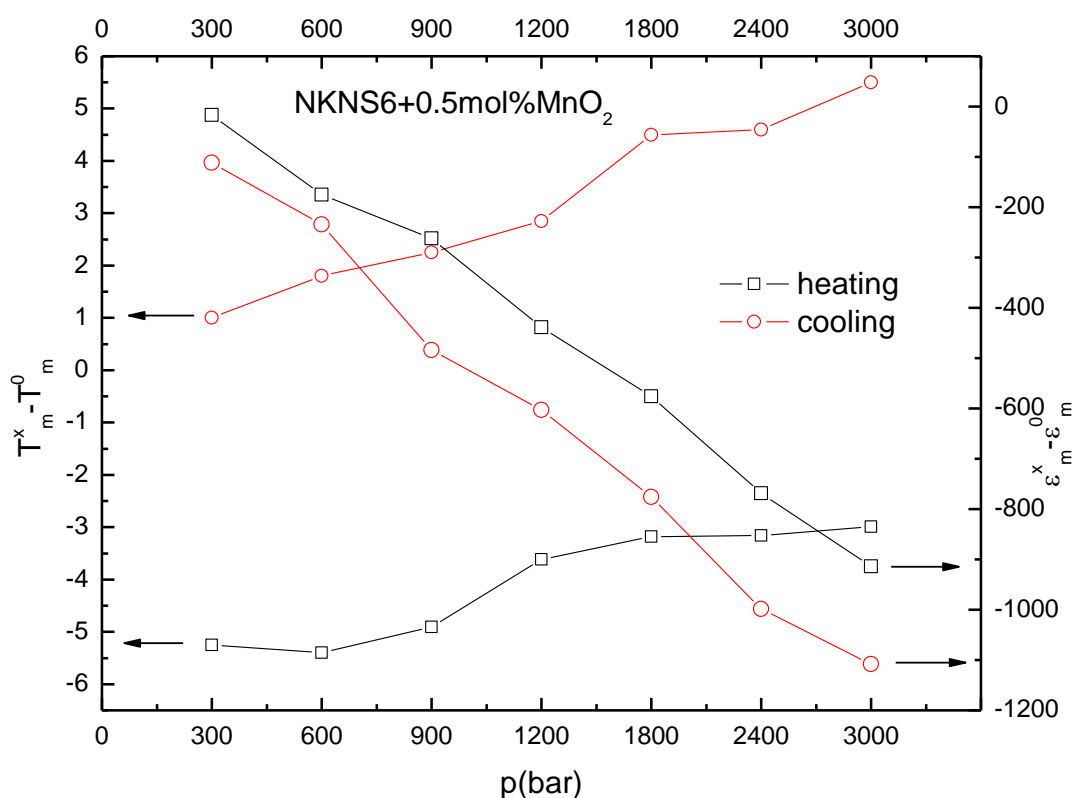
Rys. 33. Zależność stratności dielektrycznej $\tan \delta$ od temperatury/nacisku dla $\text{NKN}+0.5\text{mol\%MnO}_2$. Na wstawkach (a) i (b) pokazano zależność stratności dielektrycznej od temperatury/częstotliwości odpowiednio przy $p=0$ i 3000 barów [38].



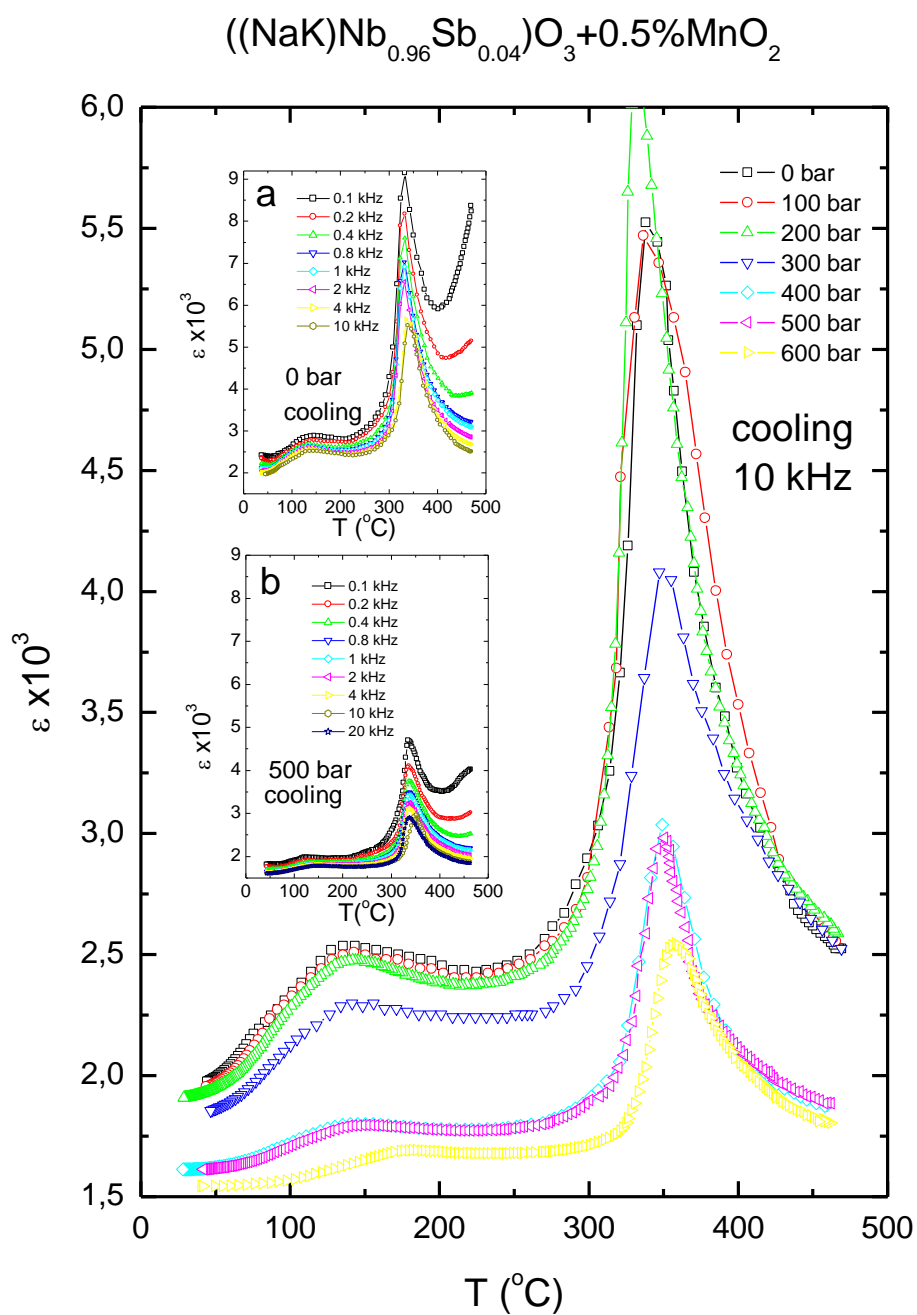
Rys. 34. Zależność przenikalności dielektrycznej od temperatury/nacisku dla $\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5}(\text{Nb}_{0.94}\text{Sb}_{0.06})\text{O}_3$ (NKNS6). Na wstawkach (a) i (b) pokazano zależność przenikalności dielektrycznej od temperatury/częstotliwości odpowiednio przy $p=0$ i 3000 barów [34].



Rys. 35. Zależność przenikalności dielektrycznej od temperatury/nacisku dla $\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5}(\text{Nb}_{0.94}\text{Sb}_{0.06})\text{O}_3 + 0.5\text{mol}\%\text{MnO}_2$ (NKNS6+0.5mol%MnO₂). Na wstawkach (a) i (b) pokazano zależność przenikalności dielektrycznej od temperatury/częstotliwości odpowiednio przy p=0 i 3000 barów.



Rys. 36. Przesunięcie temperatury przy której występuje maksimum przenikalności dielektrycznej (T_m) oraz zmiana wartości przenikalności dielektrycznej w tym maksimum (ϵ_m) w funkcji nacisku dla $\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5}(\text{Nb}_{0.94}\text{Sb}_{0.06})\text{O}_3 + 0.5\text{mol}\%\text{MnO}_2$ (NKNS6 +0.5mol%MnO₂). Temperatura o której mowa jest równocześnie temperaturą przemiany fazowej T-RE.



Rys. 37. Zależność przenikalności dielektrycznej od temperatury/nacisku $\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5}(\text{Nb}_{0.96}\text{Sb}_{0.04})\text{O}_3 + 0.5\text{mol}\% \text{MnO}_2$ (nacisk przyłożono prostopadle do elektrycznego pola pomiarowego). Na wstawkach (a) i (b) pokazano zależność przenikalności dielektrycznej od temperatury/częstotliwości odpowiednio przy $p=0$ i 500 barów [39].

Zasadniczo wpływ nacisku jednoosiowego na przenikalność dielektryczną badanych materiałów sprowadza się do czterech głównych efektów. Wraz ze wzrostem nacisku jednoosiowego (Rysunki 28-37):

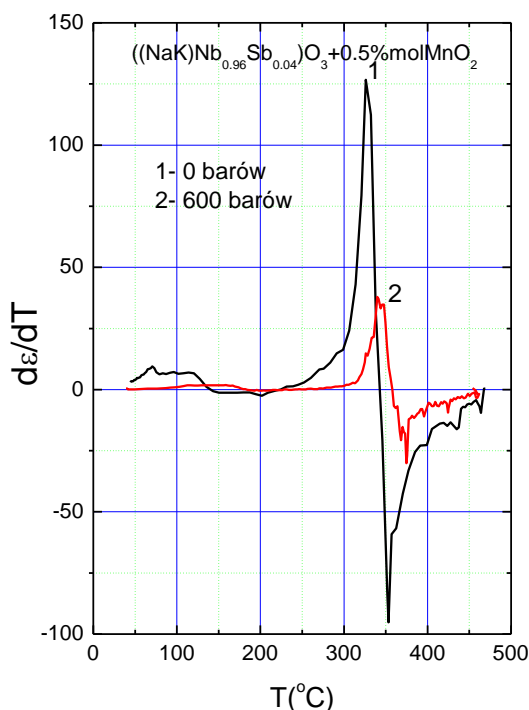
- (1) Maksimum przenikalności dielektrycznej ulega rozmyciu,
- (2) Temperatura maksimum (T_m) przesuwają się w stronę temperatur wyższych $\approx 4.06^\circ\text{C/kbar}$, 1.7°C/kbar , 2°C/kbar i 0.9°C/kbar odpowiednio dla NKN, NKN+0.5mol%MnO₂, Na_{0.5}K_{0.5}(Nb_{0.94}Sb_{0.06})O₃ i Na_{0.5}K_{0.5}(Nb_{0.94}Sb_{0.06})O₃+0.5mol%MnO₂,
- (3) Dyspersja dielektryczna zmniejsza się (wstawki na rysunkach 28, 31, 34, 35 i 37). Przykładowo $\Delta\epsilon_m/\Delta f$ zmniejsza się od około 338/kbar przy $p=0$ barów do około 291/kbar przy $p=1000$ barów dla NKN,
- (4) Maksymalna wartość przenikalności dielektrycznej zmniejsza się stopniowo ($\Delta\epsilon_m/\Delta p=620/\text{kbar}$, $\Delta\epsilon_m/\Delta p=277/\text{kbar}$, $\Delta\epsilon_m/\Delta p=220/\text{kbar}$ i $300/\text{kbar}$ odpowiednio dla NKN, NKN+0.5mol%MnO₂, Na_{0.5}K_{0.5}(Nb_{0.94}Sb_{0.06})O₃ i Na_{0.5}K_{0.5}(Nb_{0.94}Sb_{0.06})O₃+0.5mol%MnO₂).

Przenikalność dielektryczna w niskotemperaturowym maksimum ulega zmianie pod wpływem nacisku jednoosiowego w podobny sposób jak w przypadku maksimum głównego: jej wartość zmniejsza się, maksimum się rozmywa i przesuwają w stronę temperatur wyższych.

Zmniejszenie wartości przenikalności dielektrycznej może wynikać ze zmniejszenia wkładu związanego z dynamiką sieci krystalicznej (ang. *intristic consideration*). Mianowicie ze wzrostem nacisku, odległości między jonami ulegają zmniejszeniu, co prowadzi do wzrostu częstotliwości poprzecznego modu optycznego (tzw. „twardnienie” tego modu), a to powoduje spadek wartości przenikalności dielektrycznej. Ponadto przyłożony nacisk zmniejsza wkład do przenikalności dielektrycznej pochodzący od domen tzn. zmniejsza liczbę domen (ich gęstość) w kierunku jego działania na korzyść liczby domen w kierunku prostopadłym oraz utrudnia ruch ścian domenowych. Wymienione procesy mogą również prowadzić do zmniejszenia dyspersji dielektrycznej.

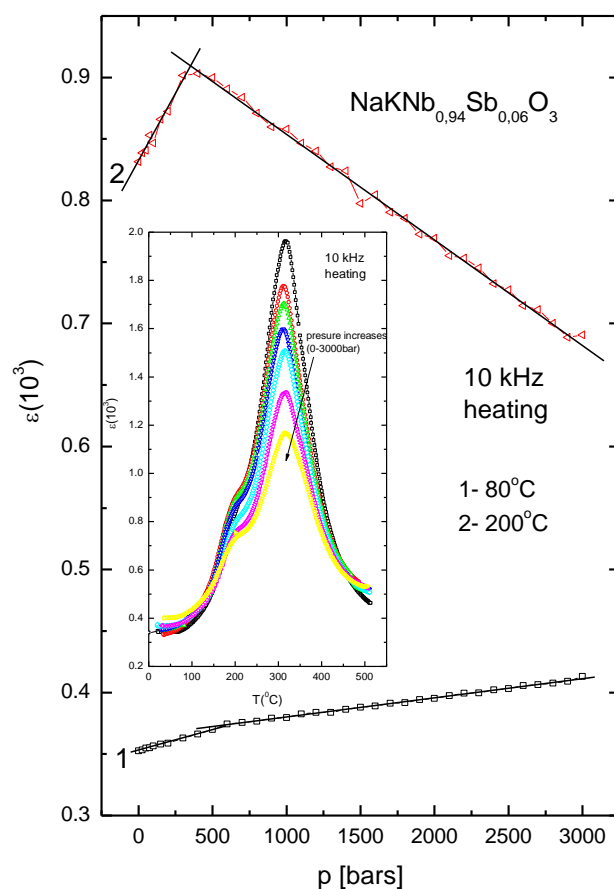
Stratność dielektryczna $\tan\delta$ ulega zmianie pod wpływem nacisku jednoosiowego w odmienny sposób niż przenikalność dielektryczna: jej wartość w maksimum głównym rośnie ($\approx 0.4829/\text{kbar}$ i $\approx 0.164/\text{kbar}$ odpowiednio dla NKN i NKN+0.5mol%MnO₂), maksimum to staje się bardziej „ostre” i nieznacznie przesuwają się w stronę temperatur wyższych. Zmiana stratności dielektrycznej $\tan\delta$ pod wpływem nacisku jednoosiowego w niskotemperaturowym maksimum odbywa się w podobny sposób jak w przypadku maksimum głównego. Wzrost wartości stratności dielektrycznej pod wpływem nacisku

związana jest głównie z „zamocowaniem” (utrudnieniem ruchu) ścian domenowych przez ten nacisk.



Rys. 38. Wykres zależności $(d\epsilon/dT)$ - T dla $Na_{0.5}K_{0.5}(Nb_{0.96}Sb_{0.04})O_3 + 0.5\%molMnO_2$ pokazujący zmniejszenie wartości przenikalności dielektrycznej i przesunięcie jej maksimum w stronę temperatur wyższych pod wpływem nacisku jednoosiowego przyłożonego prostopadle do pomiarowego pola elektrycznego. Widoczna jest też zmiana charakteru tej zależności po przyłożeniu nacisku, wskazująca na zmianę przemiany fazowej z pierwszego na drugiego rodzaju.

Przesunięcie maksimum przenikalności dielektrycznej wskazuje na poszerzenie temperaturowego zakresu występowania fazy ferroelektrycznej wywołanego naciskiem.



Rys. 39. Zależność przenikalności dielektrycznej $\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5}(\text{Nb}_{0.94}\text{Sb}_{0.06})\text{O}_3$ od nacisku jednoosiowego przyłożonego równolegle do elektrycznego pola pomiarowego. Na wstawce pokazano zależność przenikalności dielektrycznej od temperatury i nacisku jednoosiowego dla tego materiału.

Jak wspomniano we wstępie, wpływ nacisku jednoosiowego na właściwości materiałów będących przedmiotem niniejszej rozprawy nie był dotychczas badany. Badania tego typu są cenne biorąc pod uwagę fakt, że w wielu zastosowaniach, materiał piezo/ferroelektryczny jest poddawany równoczesnemu działaniu pola elektrycznego i naprężenia zewnętrznego np. w przetwornikach elektromechanicznych stosuje się zabieg przyłożenia *naprężenia wstępnego* (ang. *prestress* lub *preload*). Znajomość zachowania materiału będącego pod naciskiem jednoosiowym informuje nas również o jego wytrzymałości mechanicznej.

Ferroelektryki wieloosiowe są równocześnie słabymi ferroelastykami [40], gdzie współistnieją domeny ferroelektryczne i ferroelastyczne. W takiej sytuacji zarówno

zewnętrzne pole elektryczne jak i mechaniczne mogą te domeny reorientować oraz wpływać na ruch ich ścian.

Liniowa zależność wartości przenikalności dielektrycznej od nacisku jednoosiowego dla $\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5}(\text{Nb}_{0.94}\text{Sb}_{0.06})\text{O}_3$ wskazuje na możliwość jego zastosowania w miernikach siły/nacisku. Nieliniowość tej zależności występująca dla nacisków z zakresu 300-500 barów dla $\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5}(\text{Nb}_{0.94}\text{Sb}_{0.06})\text{O}_3$ (Rys. 39) jest związana z występowaniem w materiale tzw. *ciśnienia progowego* (ang. *threshold pressure*) [41, 42]. Ciśnienie to jest generowane w procesie starzenia materiału, gdy naładowane defekty strukturalne przemieszczają się i „zamocowują” na ścianach domenowych i niedoskonałościach sieci krystalicznej np. dyslokacjach. Migracja tych defektów jest głównym mechanizmem starzenia ferroelektryków, natomiast mechanizmem towarzyszącym jest reorientacja defektów dipolowych [42]. Pierwszy proces jest dalekozasięgowy, a drugi krótkozasięgowy (w szczególności procesy te dotyczą wakansów tlenowych) [43, 44]. Naprężenie zewnętrzne przyłożone do „zestarzałego” materiału, powoduje redystrybucję wymienionych defektów, niwelując w ten sposób powstałe ciśnienie, co przekłada się na nieliniowość zależności $p(\epsilon)$ w obserwowanym zakresie ciśnień. Głównym efektem pierwszego etapu przyłożenia nacisku jednoosiowego jest „odmłodzenie” uprzednio „zestarzałego” materiału. W miarę wzrostu nacisku, ruch ścian domenowych staje się coraz bardziej utrudniony, a po przekroczeniu ciśnienia koercji, następuje proces szybkiego przeorientowania 90° -domen zmniejszając ich gęstość w kierunku działania ciśnienia i zwiększając w kierunku prostopadłym, co prowadzi do obserwowanego w rozdziale II.5 niniejszej rozprawy zmniejszenia polaryzacji w pierwszym kierunku i zwiększenia w drugim. Dodatkowo, ciśnienie o wysokiej wartości będzie zaburzać stan równowagi defektów, wpływać na ich ruch np. na ruch dyslokacji i może również powodować powstawanie nowych defektów.

Zwraca uwagę fakt, przeciwnego (w pewnym sensie) wpływu ciśnienia jednoosiowego na wartość przenikalności dielektrycznej dla faz o symetrii rombowej i tetragonalnej tj. odpowiednio jej wzrostu lub zmniejszenia (Rys. 39). Jak wspomniano wcześniej, przyłożenie do „zestarzałego” materiału ferroelektrycznego naprężeń zewnętrznych prowadzi do jego „odmłodzenia” (przynajmniej w pierwszym etapie działania tych naprężeń). Jednym z efektów procesu starzenia jest spadek wartości przenikalności dielektrycznej, związany m.in. z „zamocowaniem” ścian domenowych przez dryfujące ładunki elektryczne (naładowane defekty). W wyniku „odmładzania” („uwalniania” ścian domenowych) naciskiem jednoosiowym, wartość przenikalności

dielektrycznej rośnie, i z taką sytuacją mamy do czynienia w fazie rombowej. Natomiast w fazie tetragonalnej, po początkowym wzroście, wartość przenikalności dielektrycznej zmniejsza się. Ponadto, wartość ciśnienia progowego jest wyższa w fazie rombowej, niż w tetragonalnej (odpowiednio ≈ 500 i ≈ 300 barów). Pierwsza faza istnieje w zakresie niskich temperatur, druga- wyższych. W przypadku fazy drugiej, oprócz energii dostarczonej w wyniku przyłożenia naprężenia, materiał już na wstępie posiadał energię związaną z podwyższoną temperaturą (energię cieplną). Pod wpływem tej energii uległ on przynajmniej częściowemu „odmłodzeniu” (w wyniku czego m. in. obniżyło się ciśnienie progowe). Dlatego przyłożenie naprężenia mechanicznego powoduje krótkotrwałe dalsze „odmładzanie” materiału (szybki wzrost przenikalności dielektrycznej), a po przekroczeniu ciśnienia progowego o wartości charakterystycznej dla danej temperatury, występuje na powrót „stabilizowanie” uwolnionych domen/ścian domenowych, co objawia się spadkiem wartości przenikalności dielektrycznej w miarę wzrostu naprężenia. Ponadto, w miarę wzrostu naprężenia, coraz ważniejszą rolę zaczyna odgrywać 90° proces przeorientowywania domen, powodujący obniżenie ich gęstości, co również przyczynia się do obniżenia wartości przenikalności dielektrycznej. Przedstawione rozumowanie należy traktować jako próbę jakościowego wyjaśnienia efektu wpływu naprężeń zewnętrznych na przenikalność dielektryczną w obrębie dwóch faz o różnej symetrii (rombowej i tetragonalnej) istniejących w różnych zakresach temperatur tj. nisko- i wysokotemperaturowym. Pełne wyjaśnienie tego efektu wymaga przeprowadzenia dodatkowych badań, wykraczających poza ramy niniejszej rozprawy.

Wyniki pomiarów wskazują na silny wpływ zewnętrznych naprężeń mechanicznych na badane właściwości. Wpływ ten przejawia się m.in. w osłabieniu/wzmocnieniu fazy ferroelektrycznej w zależności od kierunku przyłożenia tych naprężeń (odpowiednio równoległe bądź prostopadłe do pomiarowego pola elektrycznego), co może być wykorzystane w zastosowaniach materiału np. w przetwornikach elektromechanicznych. Ponadto, równoczesne przyłożenie polaryzującego pola elektrycznego i prostopadłe do niego nacisku jednoosiowego wzmacnia efekt spolaryzowania materiału, co może być wykorzystane do polaryzowania materiałów o podwyższonym przewodnictwie elektrycznym i/lub wysokim polu koercji zgodnie z wynikami otrzymanymi dla innych materiałów [39, 45, 46].

Równocześnie, uzyskane wyniki potwierdzają wcześniejsze obserwacje [45, 46, 47, 48, 49, 50, 51, 52], że naprężenie jednoosiowe wywołuje efekty podobne do otrzymanych w badaniach pod ciśnieniem hydrostatycznym (m.in. obniżanie, przesuwanie i rozmywanie

piku przenikalności dielektrycznej, transformację przemiany fazowej z pierwszego w drugiego rodzaju), przy czym efekty te zachodzą w pierwszym przypadku przy ciśnieniu przynajmniej o jeden rząd wielkości mniejszym niż w drugim. W tym miejscu warto zwrócić uwagę na fakt częstego marginalizowania bądź pomijania wpływu naprężeń wewnętrznych przy interpretacji danych pomiarowych (rzadziej w rozważaniach teoretycznych). W świetle wyników otrzymanych w niniejszej rozprawie oraz w zacytowanych wyżej pracach, takie podejście nie daje pełnego obrazu zjawisk zachodzących w badanym materiale oraz ich wpływu na jego właściwości.

Badania wpływu nacisku jednoosiowego na właściwości dielektryczne i ferroelektryczne potwierdziły sygnalizowaną wcześniej [39, 45, 46] możliwość wzmocnienia efektu polaryzowania próbki tym naciskiem przyłożonym prostopadłe do kierunku polaryzującego pola elektrycznego. Efekt ten jest korzystny w szczególności przy polaryzowaniu materiałów odznaczających się wysokim polem koercji i/lub wysokim przewodnictwem elektrycznym. Ponadto w wyniku tych badań wyselekcjonowano materiał, którego zmiany wartości przenikalności dielektrycznej są liniową funkcją przyłożonego nacisku, co stwarza możliwość jego zastosowania w miernikach siły/nacisku.

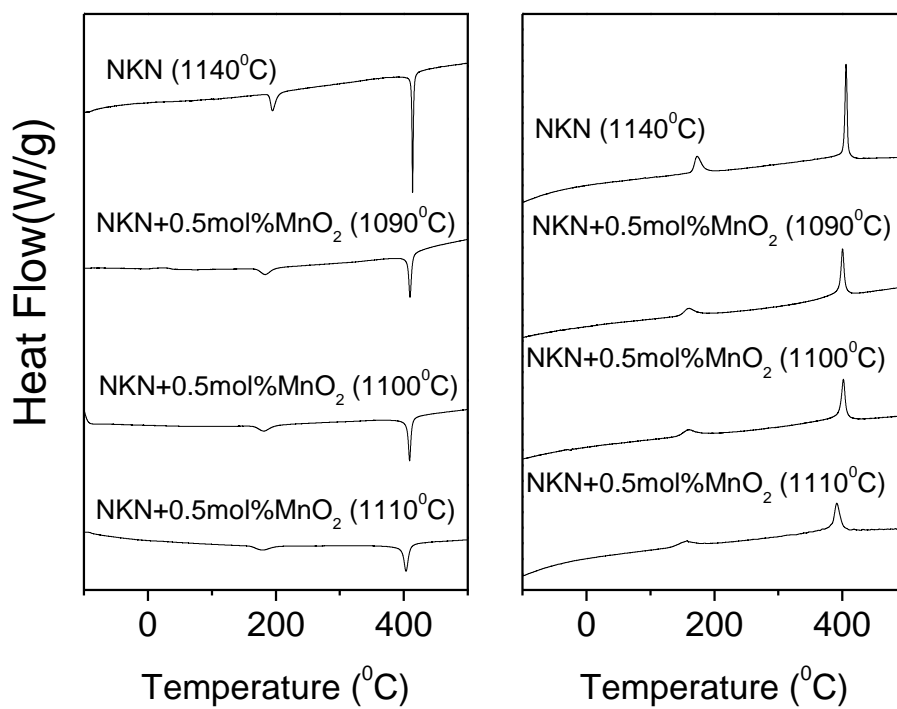
Wyniki pomiarów pod naciskiem jednoosiowym wskazują również na wysoką wytrzymałość mechaniczną badanych materiałów.

II.4 Pomiary termiczne

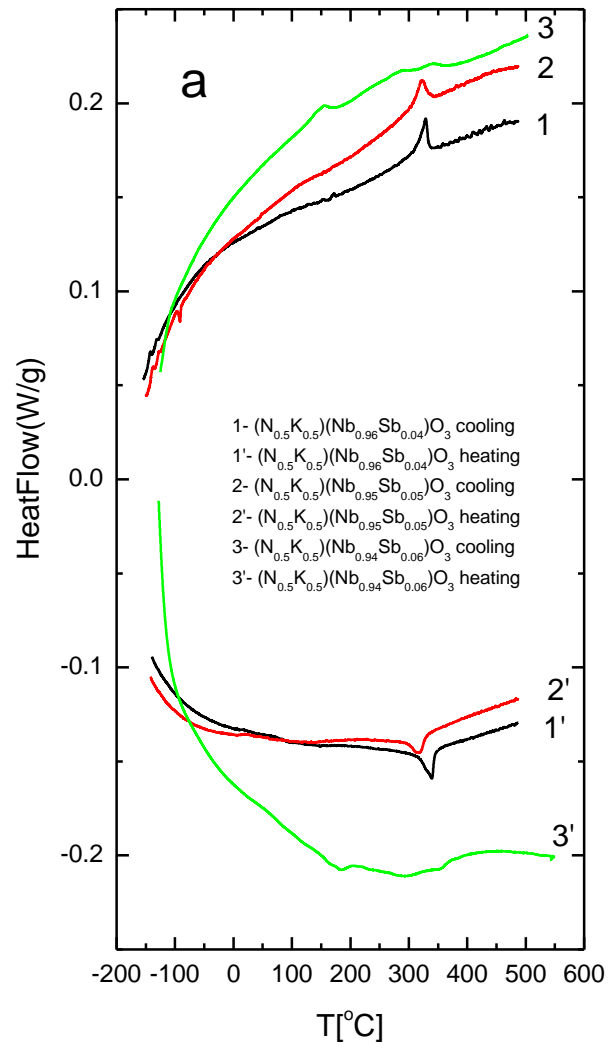
Określenie właściwości termicznych materiału odbywa się na podstawie badania wpływu zmian temperatury na konkretną jego cechę. Do badań tych należą m.in. *różnicowa kalorymetria skaningowa* i *dylatometria*, na podstawie których możemy określić trwałość termiczną, wyznaczyć skład fazowy i chemiczny i temperatury przemian fazowych oraz entalpię tych przemian.

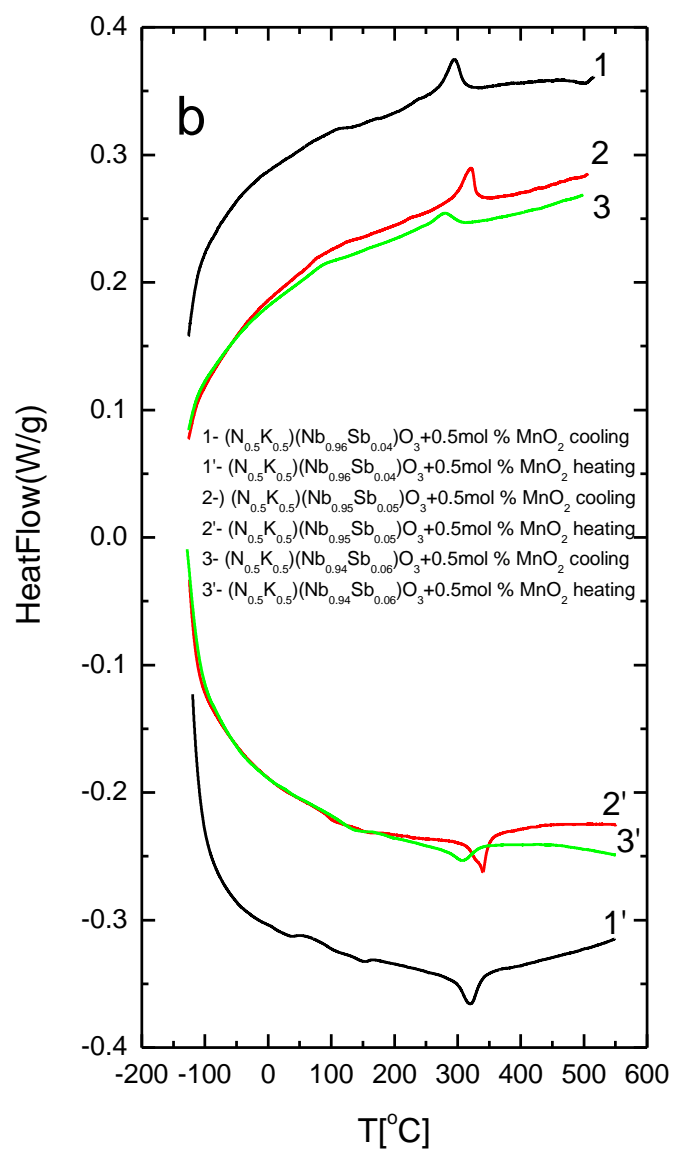
Pomiary techniką DSC zostały wykonane przy użyciu kalorymetru Netzsch DSC 200 F3. Próbkę były umieszczane w aluminiowym tyglu. Pomiary wykonano w zakresie temperatur od -120°C do 550°C podczas ogrzewania i ochładzania próbki w atmosferze argonu (prędkość przepływu 30 ml/min).

Pomiary rozszerzalności cieplnej wykonane zostały metodą pojemnościową z wykorzystaniem przetwornika dylatometrycznego o czułości 4×10^{-9} m. Szybkość zmian temperatury wynosiła 5°C/min.

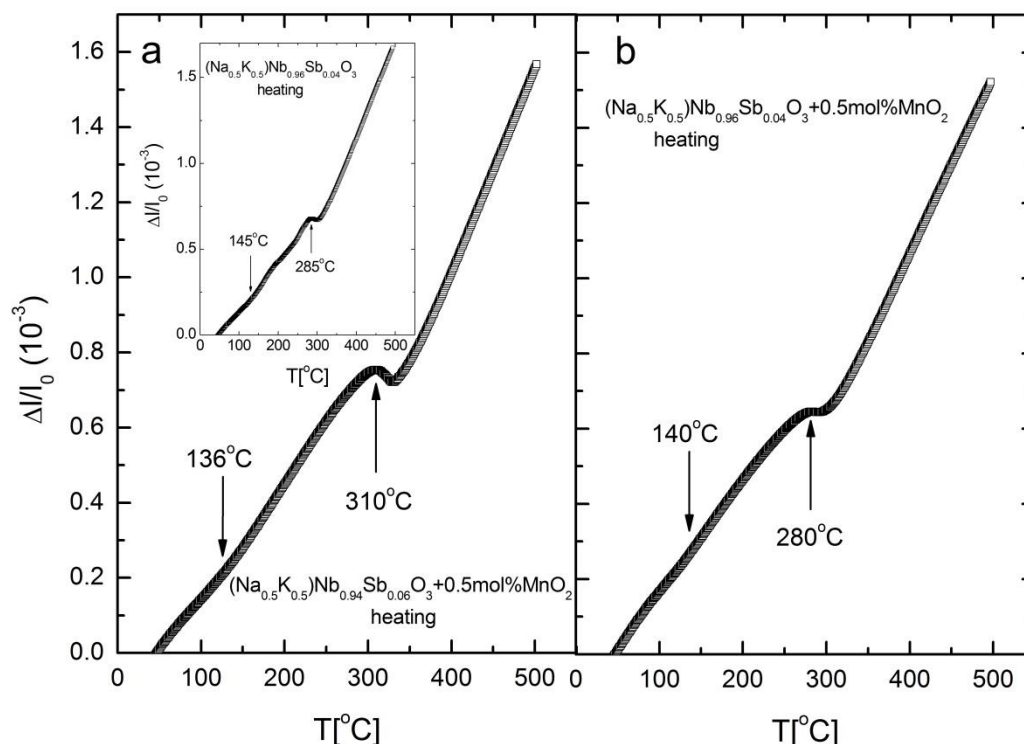


Rys. 40. Krzywe DSC(T) dla NKN i NKN+0.5mol%MnO₂ w procesie grzania (rysunek z lewej strony) i procesu chłodzenia (rysunek z prawej strony) [33].





Rys. 41. Krzywe DSC(T) dla $\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5}(\text{Nb}_{1-x}\text{Sb}_x)\text{O}_3$ (a) i $\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5}(\text{Nb}_{1-x}\text{Sb}_x)\text{O}_3 + 0.5\text{mol \% MnO}_2$ (b) [35].



Rys. 42. Zależność rozszerzalności termicznej od temperatury ceramiki $\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5}(\text{Nb}_{0.96}\text{Sb}_{0.04})\text{O}_3$ (wstawka na rysunku (a)) i $\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5}(\text{Nb}_{1-x}\text{Sb}_x)\text{O}_3 + 0.5\text{mol}\%\text{MnO}_2$ dla $x=0.04$ (a) i 0.06 (b). Strzałkami zaznaczono anomalie związane z przemianą fazową R-T i T-RE.

Rysunki 40 i 41 prezentują krzywe DSC dla procesów grzanie/chłodzenie. Widoczne są na nich ostre endo- i egzotermiczne anomalie (piki) związane z przemianą fazową z fazy tetragonalnej do regularnej i na odwrót. Histereza temperaturowa oraz forma wymienionych pików (grecka litera lambda) wskazują na przemianę fazową pierwszego rodzaju. Anomalie związane z przemianą fazową z fazy rombowej do tetragonalnej i na odwrót są rozmyte, chociaż zachowują kształt litery lambda. Tu również występuje histereza temperaturowa wskazująca na przemianę fazową pierwszego rodzaju. Wprowadzenie do NKN jonów manganu powoduje nieznaczne przesunięcie temperatury niskotemperaturowej przemiany fazowej i lekkie jej rozmycie. W tym przypadku, optymalnie ukształtowane krzywe DSC w punktach przemian fazowych (wysokie ich natężenie i słabe rozmycie) ma ceramika spiekana w temperaturze 1100°C . Wprowadzenie do NKN jonów antymonu przesunęło temperatury obydwu przemian fazowych w stronę temperatur niższych, natomiast wprowadzenie manganu przesunęło nieznacznie w stronę

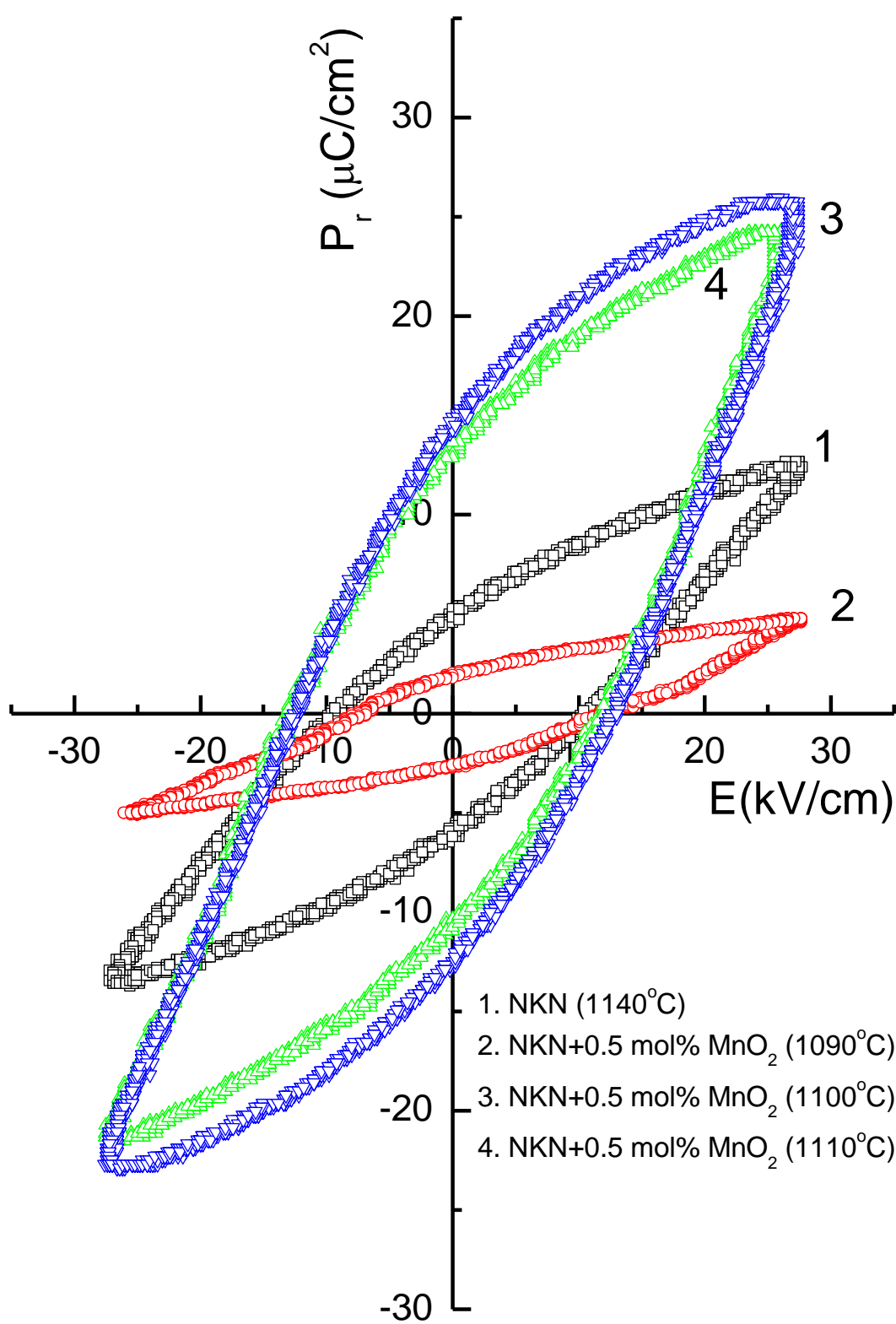
temperatur niższych jedynie niskotemperaturową przemianę fazową. Wprowadzenie jonów manganu do NKNS prowadzi do dalszego przesunięcia temperatur obydwu przemian fazowych w stronę temperatur niższych. Przedstawiona tendencja zmian temperatur przemian fazowych jest zgodna z występującą w pomiarach dielektrycznych (rysunek 27 dla porównania).

Anomalie na temperaturowej zależności rozszerzalności termicznej są przejawem zmian struktury krystalicznej. Na wykresach zależności względnej rozszerzalności termicznej $\Delta l/l_0$ od temperatury dla NKN i $\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5}(\text{Nb}_{1-x}\text{Sb}_x)\text{O}_3 + 0.5\text{mol\% MnO}_2$ (Rys. 42) widoczne są dwie anomalie, które odzwierciedlają dwie przemiany fazowe zachodzące w tych materiałach, pierwsza niskotemperaturowa pomiędzy fazą o symetrii rombowej i tetragonalnej (słabo wyrażona), i druga wysokotemperaturowa pomiędzy fazą o symetrii tetragonalnej i regularnej. Temperatuty tych przemian dobrze korespondują z wyznaczonymi w badaniach rentgenowskich, dielektrycznych i DSC.

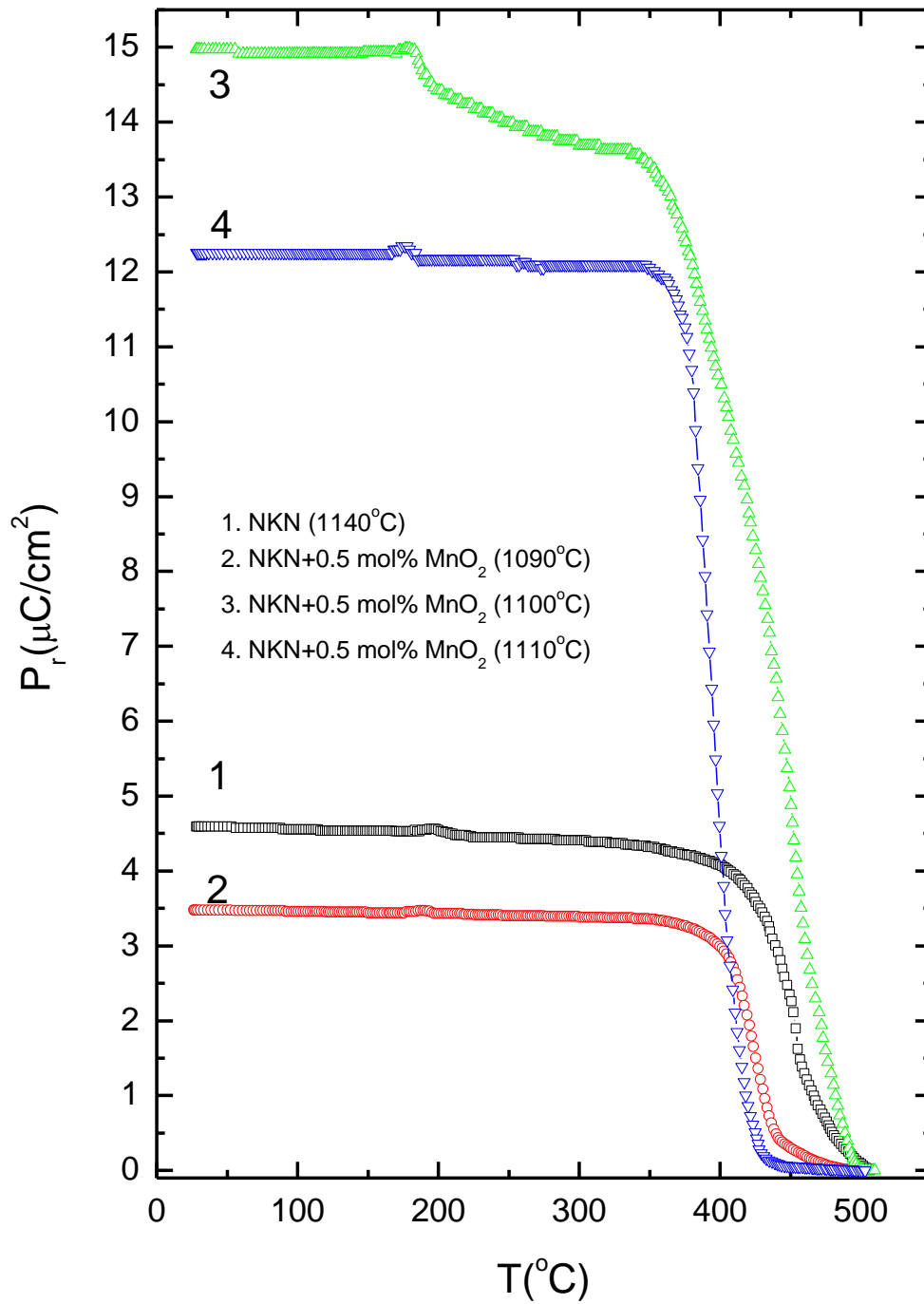
II.5 Pomiary ferroelektryczne

Pętle histerezy elektrycznej mierzono metodą napięciową (układ Sawyera-Towera) oraz metodą prądową opisaną w pracy [53]. Nacisk jednoosiowy, podobnie jak w przypadku badań dielektrycznych był przykładany do próbek przy pomocy dźwigni i ciężarków, zarówno równolegle jak i prostopadle do pomiarowego pola elektrycznego.

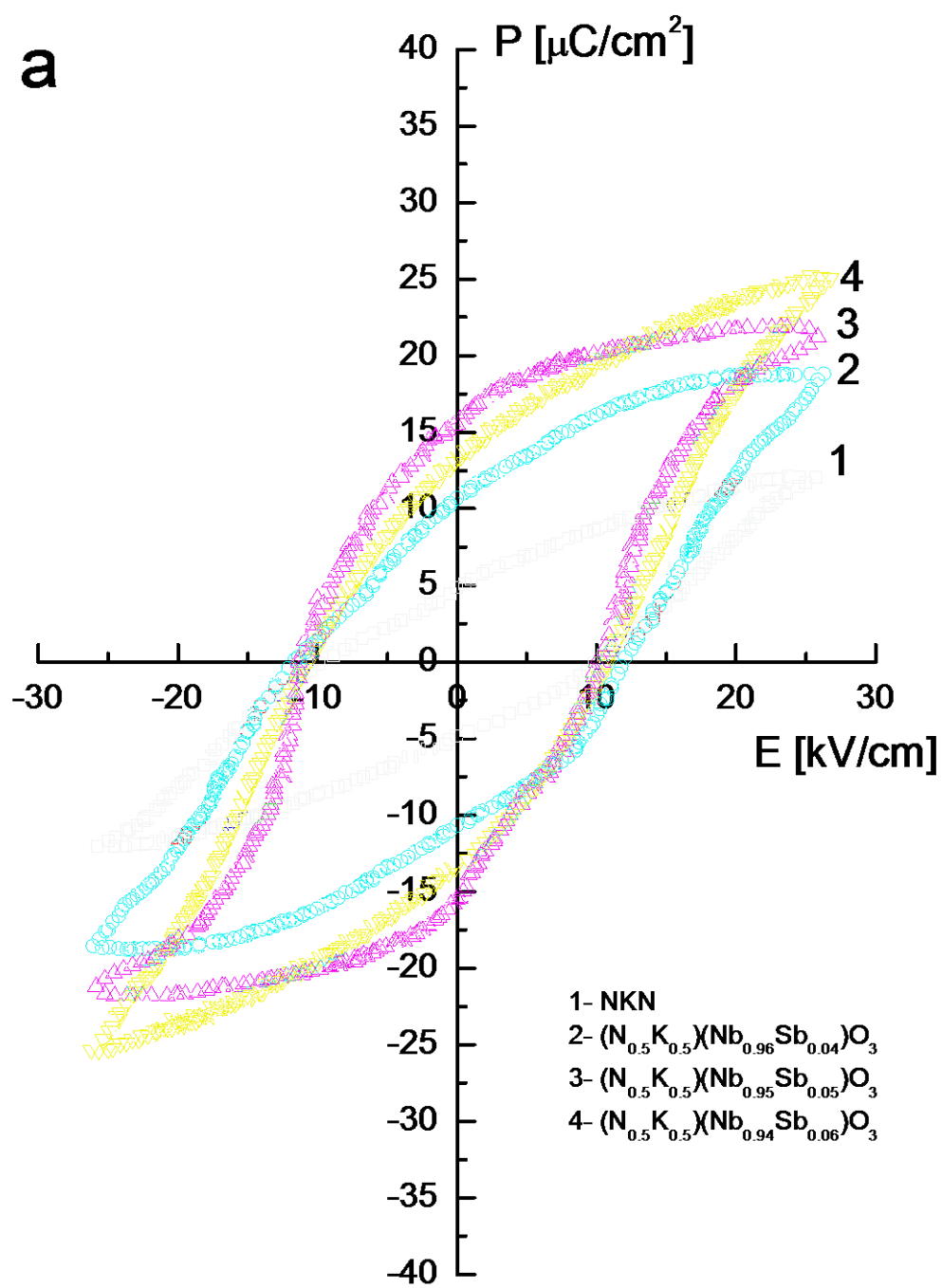
Pomiary prądu piroelektrycznego zostały wykonane metodą quasistatyczną. Przed pomiarami próbki były polaryzowane polem elektrycznym o natężeniu 10kV/cm przyłożonym w temperaturze 250°C i wyłączonym po schłodzeniu do temperatury pokojowej. Po krótkim zwarcu, próbki były grzane z prędkością 5°C/min., przy równoczesnym rejestrowaniu płynącego prądu.

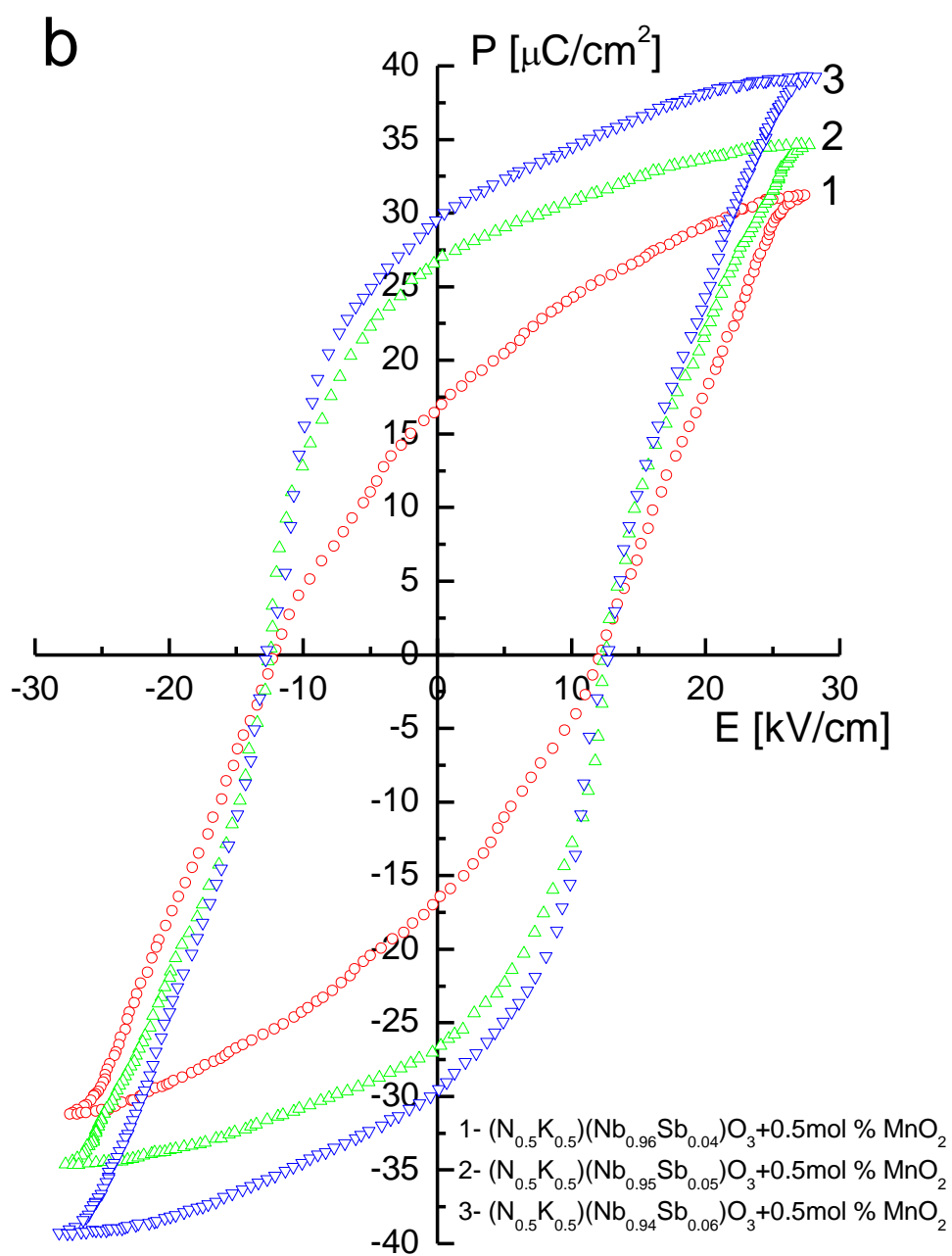


Rys. 43. Pętle histerezy elektrycznej dla NKN i NKN+0.5mol%MnO₂ [33].

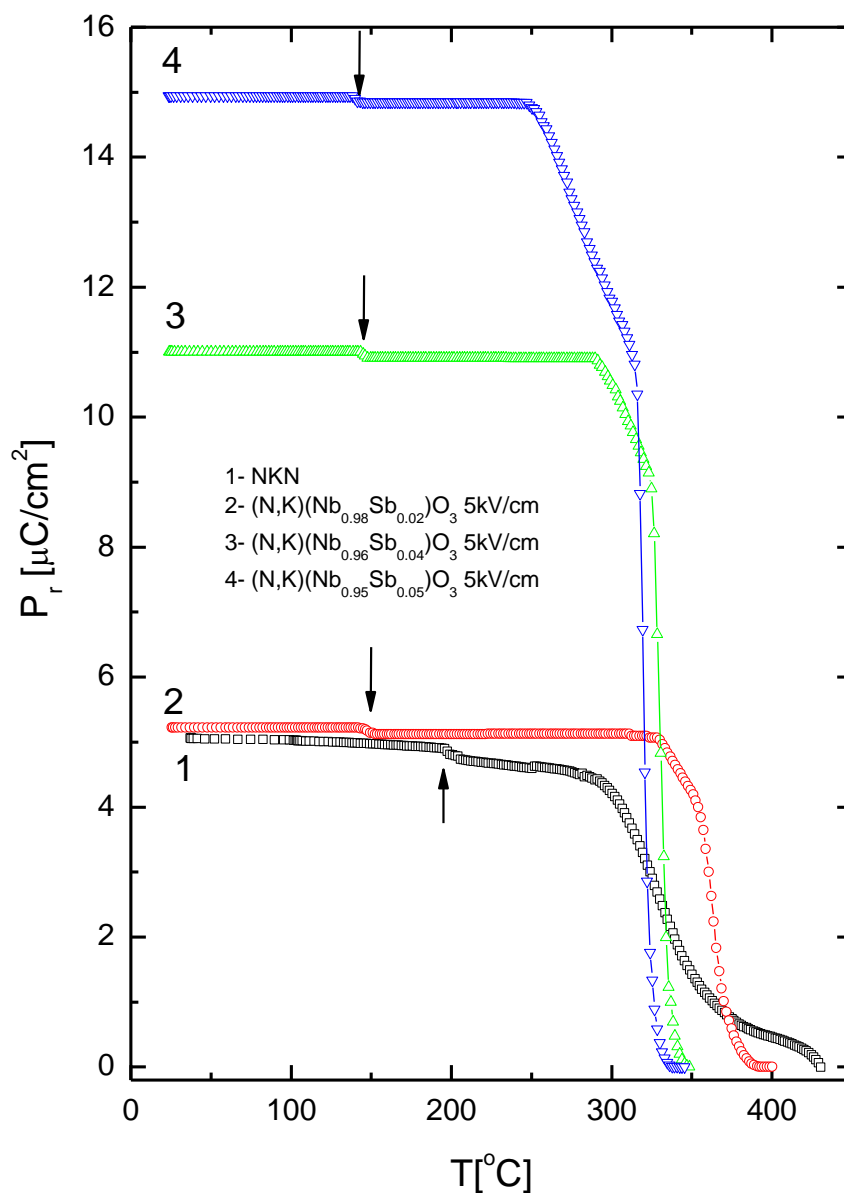


Rys. 44. Polaryzacja pozostała w funkcji temperatury otrzymana z pomiarów piroelektrycznych dla NKN i NKN+0.5mol%MnO₂ [33].

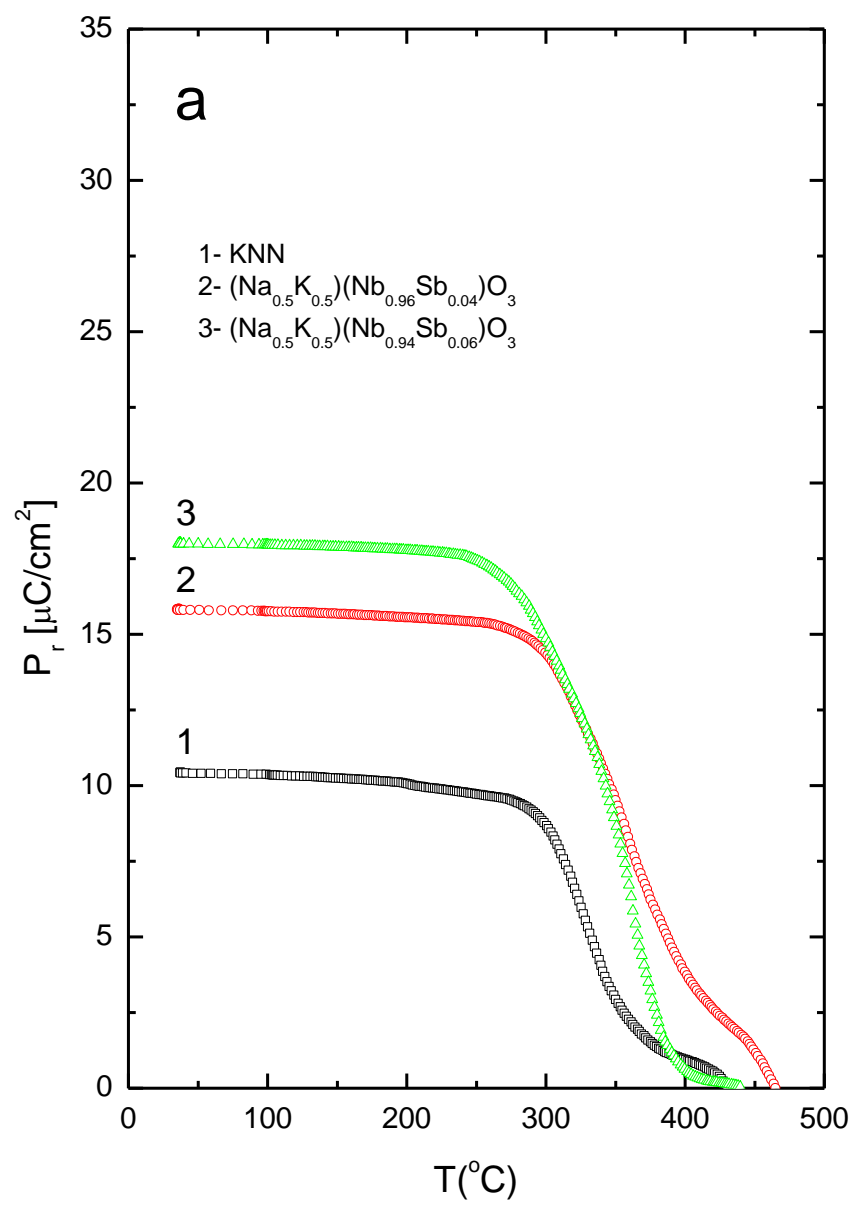


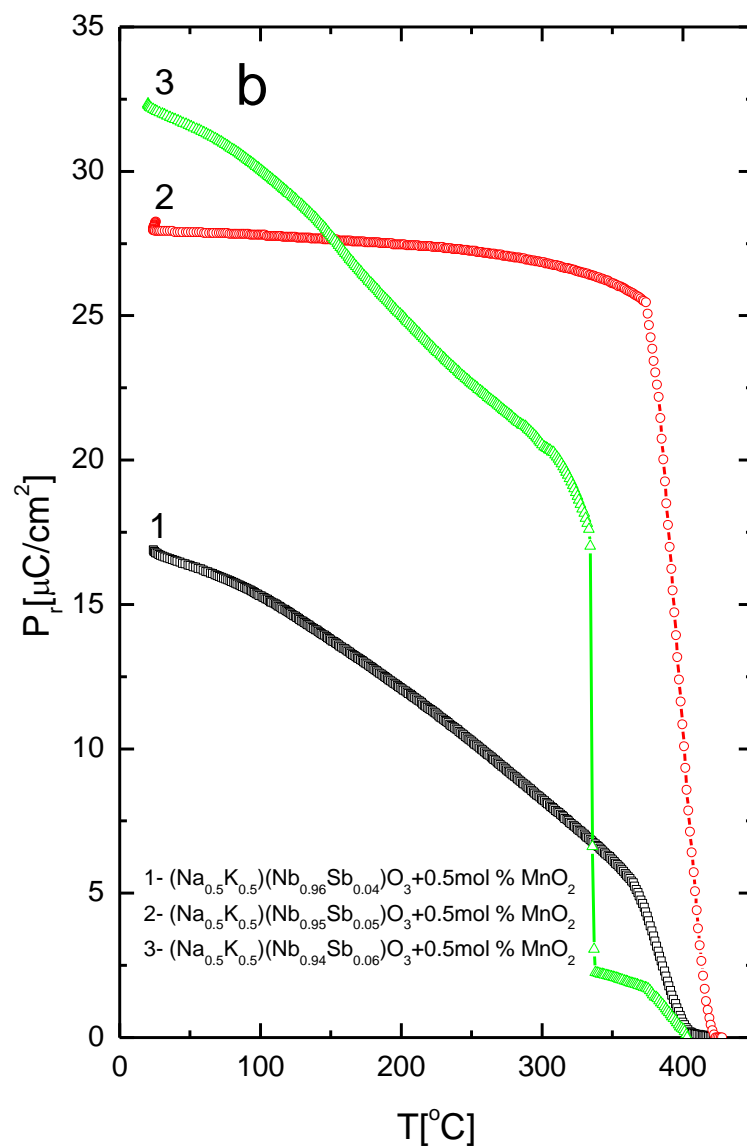


Rys. 45. Pętle histerezy elektrycznej dla NKN i $\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5}(\text{Nb}_{1-x}\text{Sb}_x)\text{O}_3$ (a) oraz dla $\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5}(\text{Nb}_{1-x}\text{Sb}_x)\text{O}_3 + 0.5\text{mol \% MnO}_2$ (b) [35].

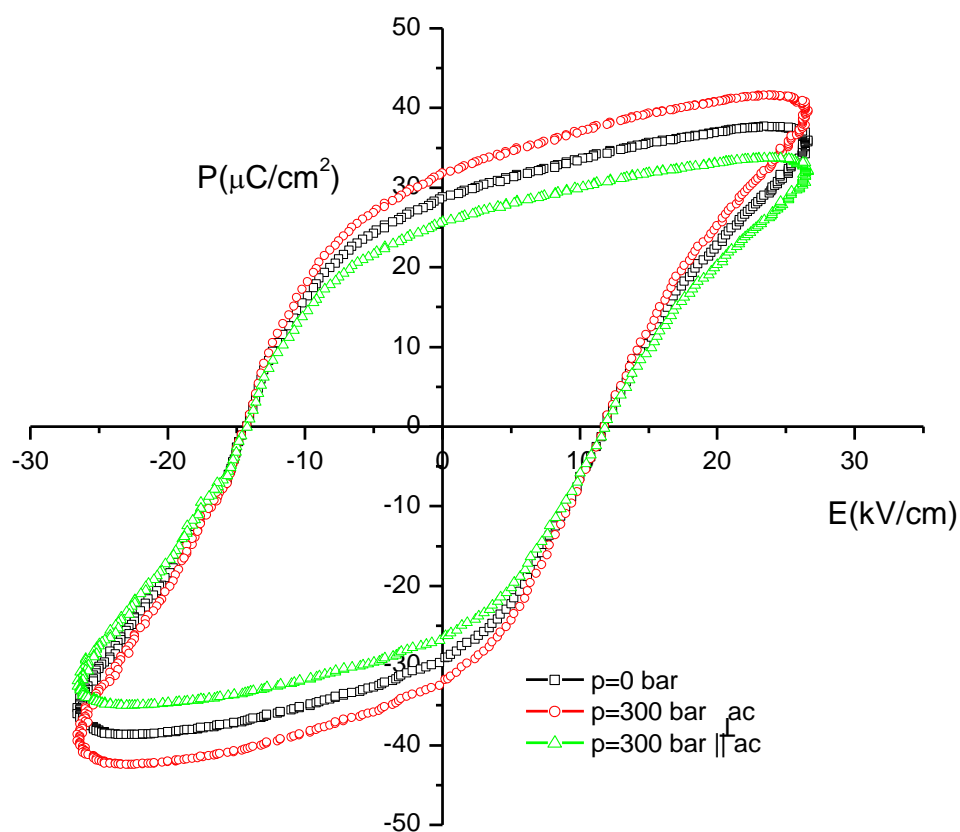


Rys. 46. Polaryzacja pozostała w funkcji temperatury otrzymana z pomiarów piroelektrycznych dla NKN, $\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5}(\text{Nb}_{0.98}\text{Sb}_{0.02})\text{O}_3$, $\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5}(\text{Nb}_{0.96}\text{Sb}_{0.04})\text{O}_3$ i $\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5}(\text{Nb}_{0.95}\text{Sb}_{0.05})\text{O}_3$ [36]. Strzałki pokazują lokalne anomalie związane z niskotemperaturową przemianą fazową.

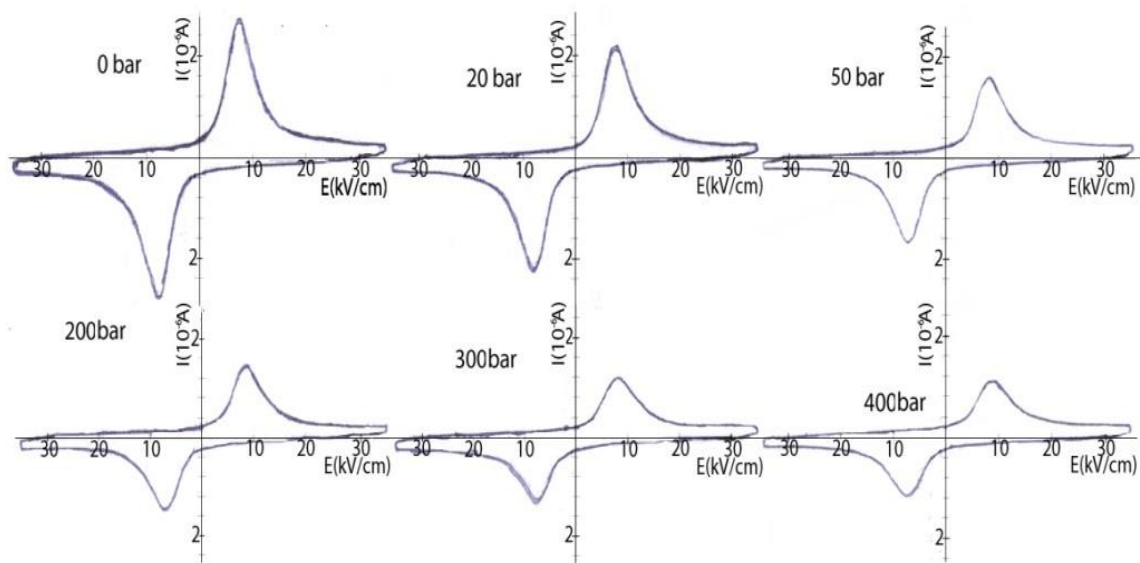




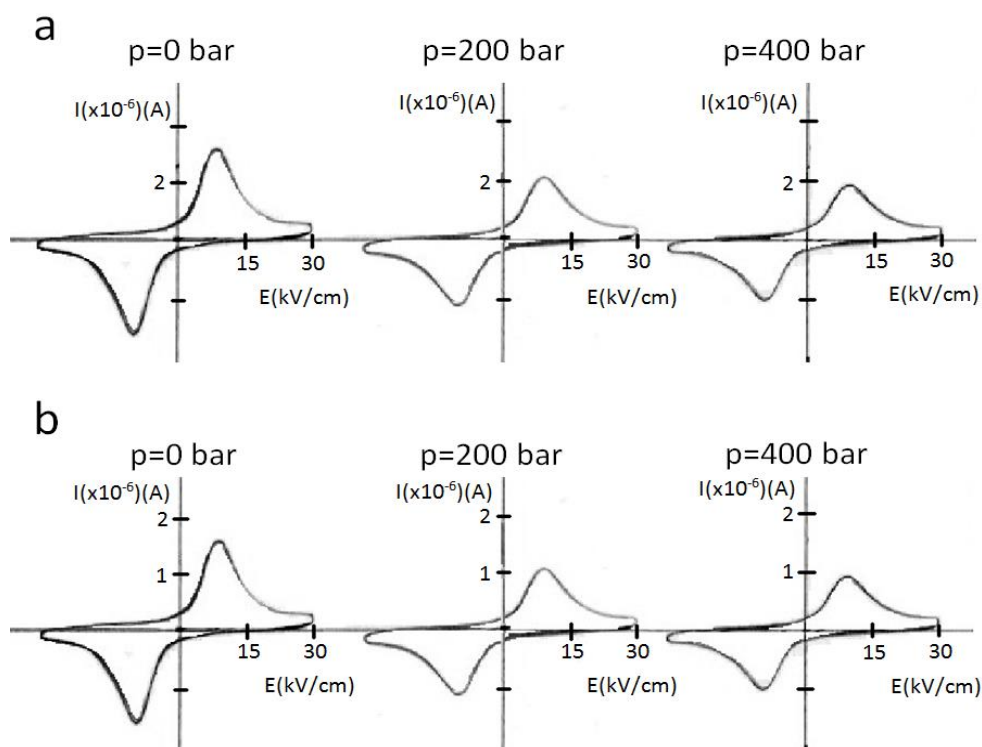
Rys. 47. Polaryzacja pozostała w funkcji temperatury otrzymana z pomiarów piroelektrycznych dla NKN, $\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5}(\text{Nb}_{0.96}\text{Sb}_{0.04})\text{O}_3$, $\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5}(\text{Nb}_{0.94}\text{Sb}_{0.06})\text{O}_3$ (a) i $\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5}(\text{Nb}_{0.96}\text{Sb}_{0.04})\text{O}_3 + 0.5\text{mol \% MnO}_2$, $\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5}(\text{Nb}_{0.95}\text{Sb}_{0.05})\text{O}_3 + 0.5\text{mol \% MnO}_2$ i $\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5}(\text{Nb}_{0.94}\text{Sb}_{0.06})\text{O}_3 + 0.5\text{mol \% MnO}_2$ (b) [35].



Rys. 48. Pętle histerezy elektrycznej dla $\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5}(\text{Nb}_{0.96}\text{Sb}_{0.04})\text{O}_3 + 0.5\text{mol\% MnO}_2$ przy nacisku $p=0$ barów, $p=300$ barów przyłożonym równoległe bądź prostopadle do elektrycznego pola pomiarowego [38].



Rys. 49. Pętle histerezy elektrycznej (prądowe) dla NKN przy różnych wartościach nacisku jednoosiowego przyłożonym równoległe do pola pomiarowego w temperaturze $T=120^{\circ}\text{C}$ [37].



Rys. 50. Pętle histerezy elektrycznej (prądowe) dla NKN (a) i $\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5}(\text{Nb}_{0.94}\text{Sb}_{0.06})\text{O}_3$ (b) przy różnych wartościach nacisku jednoosiowego przyłożonego równoległe do pola pomiarowego w temperaturze $T=140^{\circ}\text{C}$ [34].

Pętle histerezy elektrycznej dla NKN i NKN+0.5mol%MnO₂ są nasycone już przy polu elektrycznym o natężeniu poniżej 30kV/cm (Rys. 43). Polaryzacja najpierw zmniejsza się po wprowadzeniu manganu dla ceramiki spiekanej w temperaturze 1090°C, następnie zwiększa się (1100°C) i znów jej wartość nieznacznie spada dla temperatury spiekana 1110°C. Pole koercji nie ulega przy tym znacznym zmianom. Polaryzacja pozostała P_r otrzymana z niezależnych pomiarów piroelektrycznych ma również optymalną wartość dla temperatury spiekana 1100°C (Rys. 44). Pomiary te wyróżniają ceramikę spiekaną w temperaturze 1100°C jako optymalną z punktu widzenia właściwości ferroelektrycznych.

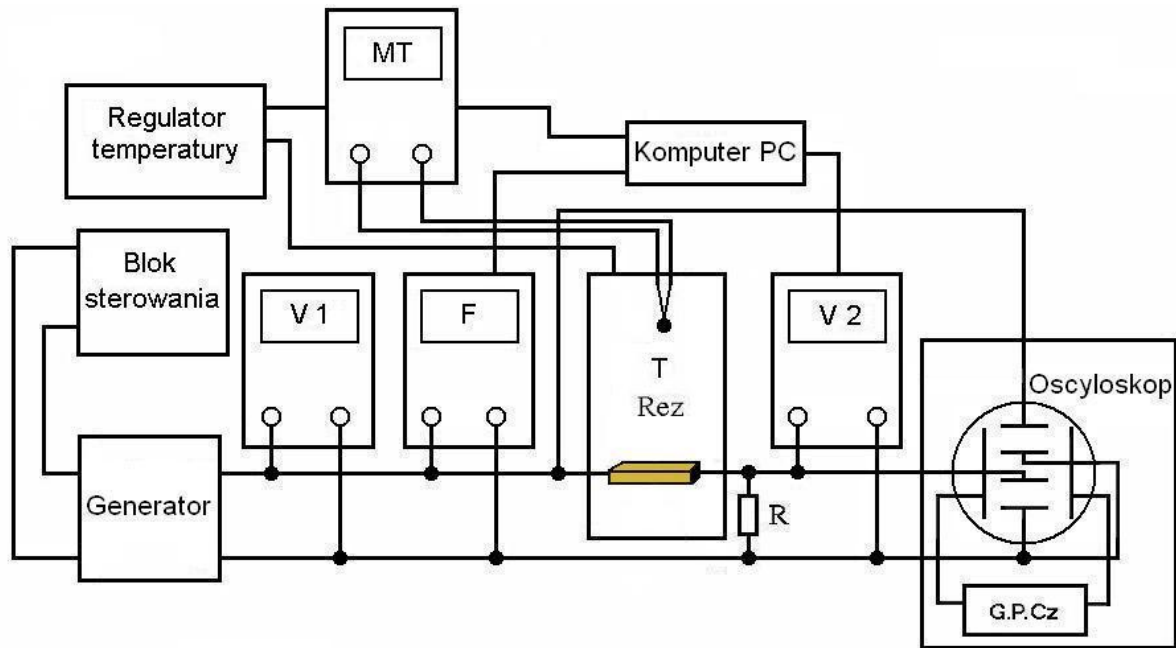
Wprowadzenie do NKN jonów Sb⁵⁺ powodują najpierw obniżenie polaryzacji maksymalnej P_m , a następnie jej wzrost (rysunek 45a), przy nieznacznych wahaniach pola koercji. Polaryzacja pozostała P_r rośnie przy tym od wartości 11.3μC/cm² dla czystego NKN do 15.5μC/cm² dla Na_{0.5}K_{0.5}(Nb_{0.95}Sb_{0.05})O₃. Podobna tendencja w zmianach P_r została zaobserwowana w niezależnych pomiarach piroelektrycznych (rysunki 46-47a 49). Przedstawione wyniki wskazują na wzmocnienie właściwości ferroelektrycznych NKN w wyniku wprowadzenia jonów antymonu.

Wprowadzenie do Na_{0.5}K_{0.5}(Nb_{1-x}Sb_x)O₃ jonów manganu prowadzi do dalszego wzrostu wartości polaryzacji, przy niezmieniającej się wartości pola koercji (Rys. 45b). Polaryzacja pozostała rośnie przy tym od wartości 15.5μC/cm² dla Na_{0.5}K_{0.5}(Nb_{0.95}Sb_{0.05})O₃ do 27μC/cm² dla Na_{0.5}K_{0.5}(Nb_{0.95}Sb_{0.05})O₃+0.5mol%MnO₂. Podobną tendencję pokazują wyniki niezależnych pomiarów piroelektrycznych (Rys. 47b).

Wiązania chemiczne Na-O, K-O i Nb-O w NKN mają raczej naturę jonową. Wprowadzenie do NKN jonów Sb³⁺ tworzących z tlenem raczej ukierunkowane wiązanie kowalencyjne doprowadzi do powstania dodatkowej składowej polaryzacji, co powinno wzmocnić właściwości dielektryczne/ferroelektryczne. Zabieg ten spowoduje również zmniejszenie objętości komórki elementarnej oraz rozmiaru oktaedru tlenowego, co z kolei powinno osłabić te właściwości. Współzawodnictwo tych dwóch efektów będzie prowadzić do obserwowanego w niniejszej rozprawie wzmocnienia właściwości dielektrycznych/ferroelektrycznych. Ponadto wprowadzenie wymienionych jonów wywoła powstanie lokalnych naprężeń wewnętrznych, które nałożą się na naprężenia istniejące w ceramice wywołane niehomogenicznością w rozmieszczeniu w niej jonów. Naprężenia te będą sprzyjać powstaniu pól mechanicznych, w ślad za nimi elektrycznych, co może powodować obserwowany wzrost dyspersji dielektrycznej.

II.6 Pomiary piezoelektryczne i elektromechaniczne

Badania właściwości piezoelektrycznych wykonano metodą rezonansu-antyrezonansu [54]. W metodzie tej stosuje się sinusoidalnie zmienne napięcie pomiarowe o amplitudzie około 1V. Pomiar polega na określeniu częstotliwości rezonansu f_r i antyrezonansu f_a poprzez zmianę częstotliwości napięcia pomiarowego.



Rys. 51. Schemat blokowy stanowiska pomiarowego do wyznaczania wartości współczynników piezoelektrycznych metodą rezonansu - antyrezonansu: Rez - badana próbka, T- termostat, MT - cyfrowy miernik temperatury TM917, Generator - sterowany generator napięcia sinusoidalnego HP, F- miernik częstotliwości, R- opornik 1kHz, V1 , V2 -woltomierze cyfrowe, komputer PC, oscyloskop, G.P.Cz. – generator podstawy czasu [54].

Z danych pomiarowych wyznaczono wartości współczynników: piezoelektrycznego d_{33} i sprzężenia elektromechanicznego k_{33} wykorzystując następujące wzory [55]:

$$k_{33}^2 = \frac{\pi f_r}{2 f_a} \operatorname{tg} \frac{\pi \Delta f}{2 f_a} \quad (4)$$

$$d_{33} = k_{33} \sqrt{\varepsilon_{33}^T s_{33}^E} \quad (5)$$

$$\frac{1}{s_{33}^E} = 4\rho \cdot f_a^2 l^2 \quad (6)$$

$$s_{33}^E = \frac{s_{33}^D}{1-k_{33}^2} = \frac{1}{4\rho \cdot l^2 \cdot f_a^2 (1-k_{33}^2)} \quad (7)$$

gdzie: f_r to częstotliwość rezonansu, a f_a to częstotliwość antyrezonansu dla drgającej próbki, l wysokość próbki w postaci walca, s_{33}^E, s_{33}^D to współczynniki podatności sprężystej i ρ gęstość próbki. Częstotliwości te były wyznaczone przy maksymalnej (f_r) i minimalnej (f_a) wartości prądu płynącego przez badaną próbkę.

Tabela 2. Temperatury przemian fazowych otrzymanych z pomiarów dielektrycznych i DSC (w nawiasach) oraz parametry piezoelektryczne w temperaturze pokojowej.

Item	T _c (°C)	T _{T-O} (°C)	d ₃₃ (pC/N)	k ₃₃ (%)
NKN	388 (385)	178 (175)	90	31
NKNS4	318 (327)	136 (146)	130	39
NKNS5	315 (322)	145 (120)	168	41
NKNS6	280 (290)	175 (186)	180	43
NKNS4+0.5mol%MnO ₂	322 (295)	139 (150)	140	40
NKNS5+0.5mol%MnO ₂	312 (339)	143 (127)	190	41
NKNS6+0.5mol%MnO ₂	287 (308)	146 (87)	192	43

Wprowadzenie do Na_{0.5}K_{0.5}NbO₃ jonu Sb⁵⁺ (r_{Sb}=0.60Å) w miejsce jonu Nb⁵⁺ (r_{Nb}=0.64Å) spowoduje, po pierwsze powstanie pewnego nieporządku strukturalnego w podsieci B, po drugie zmniejszenie objętości komórki elementarnej wprowadzając naprężenia ściskające. Naprężenia te „nałożą” się na naprężenia lokalne istniejące w każdej ceramice, a wynikające z niehomogeniczności rozłożenia jonów w jej objętości. Ten „mismatch” naprężeń będzie sprzyjał powstawaniu lokalnych pól mechanicznych, które mogą powodować tworzenie lokalnych obszarów polarnych. Powstanie tych obszarów będzie zaburzać strukturę domenową, co wraz z wspomnianym nieporządkiem strukturalnym będzie prowadzić raczej do osłabienia właściwości dielektrycznych/ferroelektrycznych. Z drugiej strony, elektroujemność (wg skali Paulinga, Tabela 1)) jonu Sb⁵⁺ (2.0) jest większa niż jonu Nb⁵⁺ (1.6), co będzie powodować tworzenie wiązań Sb-O o dużym stopniu kowalentności sprzyjających wzmocnieniu wymienionych właściwości. Współzawodnictwo pomiędzy tymi efektami będzie decydować o rezultacie zmian wymienionych właściwości. Ponadto, biorąc pod uwagę podobieństwo jonów Sb⁵⁺ i Pb²⁺ polegające na istnieniu w nich dwóch elektronów sparowanych antyrównoległymi spinami, i nie biorących udziału w wiązaniach

chemicznych, należy się spodziewać wzmocnienia wymienionych właściwości w analogii do ferroelektryków ołowiowych. Ostatnie przypuszczenie, chociaż ma uzasadnione podstawy, nie musi być prawdziwe, gdyż w ferroelektrykach zawierających w swoim składzie jon bizmutu Bi^{3+} , który ma cechy podobne do jonów Pb^{2+} i Sb^{5+} , nie zaobserwowano wysokich parametrów dielektrycznych, ferroelektrycznych i piezoelektrycznych, np. w $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$ i $\text{K}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$ [56, 57].

Wprowadzenie do $\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5}(\text{Nb}_{1-x}\text{Sb}_x)\text{O}_3$ jonów manganu spowoduje wzrost stopnia nieporządku strukturalnego oraz powstania dodatkowych naprężeń ściskających w zależności od miejsca jego umiejscowienia w strukturze krystalicznej. Mangan istnieje głównie w dwóch stanach stabilnych Mn^{2+} ($r_{\text{Mn}^{2+}}=0.80\text{\AA}$) oraz Mn^{4+} ($r_{\text{Mn}^{4+}}=0.60\text{\AA}$). Istnieje duże prawdopodobieństwo, że Mn^{2+} zamieszczy się w podsieci A (K,Na) z uwagi na zbliżony promień jonowy do jonów macierzystych oraz niewielką różnicę w ładunku elektrycznym. Podstawienie to wygeneruje dodatkowe ładunki dodatnie, co spowolni powstawanie luk tlenowych (charakterystycznych dla perowskitów) i będzie sprzyjać powstawaniu luk kationowych. Z kolei Mn^{4+} powinien zamieścić się w podsieci B (Nb,Sb), z uwagi na zbliżony promień jonowy, w szczególności do jonu Nb^{5+} oraz niewielką różnicę w ładunku elektrycznym. To podstawienie wyindukuje dodatkowe ładunki ujemne, i celem ich kompensacji należy się spodziewać powstania wakansów tlenowych. Pomimo przedstawionych zmian w strukturze defektów/ładunków elektrycznych materiału, powstałych w wyniku wprowadzenia jonów manganu, nie wpłynęło to znacząco na jego właściwości. Spowodowało to natomiast wzrost gęstości materiału, co należy wiązać z wzmocnieniem procesu densyfikacji.

II.7 Pomiary mechaniczne

Pomiary właściwości mechanicznych wykonano metodą ultradźwiękową korzystając z ultradźwiękowego zestawu pomiarowego UZP-1 w Katedrze Ceramiki Specjalnej Wydziału Inżynierii Materiałowej i Ceramiki AGH. Zostały wykorzystane dwa rodzaje przetworników: o częstotliwości 10 MHz (dla fal podłużnych) i o częstotliwości 2 MHz (dla fal poprzecznych). Badane próbki miały kształt walców o wysokości 8 mm i średnicy 11 mm, spełniając w ten sposób warunek ośrodka trójwymiarowego, zakładającego, że najmniejszy wymiar powinien być co najmniej kilka razy większy niż długość fali ultradźwiękowej [58]. Korzystając z otrzymanych wyników prędkości fal poprzecznych i podłużnych oraz gęstości próbek (wyliczonych metodą Archimiedesa) wyznaczono

wartości stałych materiałowych (modułu Younga E , modułu sztywności G i liczby Poissona ν). Wykorzystano następujące wzory [58]:

$$E = v_L^2 * \rho * (1 + \nu) * (1 - 2\nu) / (1 - \nu) \quad (8)$$

$$G = v_T^2 * \rho \quad (9)$$

$$\nu = \frac{(v_L^2 - 2v_T^2)}{(2v_L^2 - v_T^2)} \quad (10)$$

$$K = \frac{E}{3*(1-2*\nu)} \quad (11)$$

gdzie:

v_L – prędkość fali podłużnej,

v_T – prędkość fali poprzecznej,

ρ – gęstość,

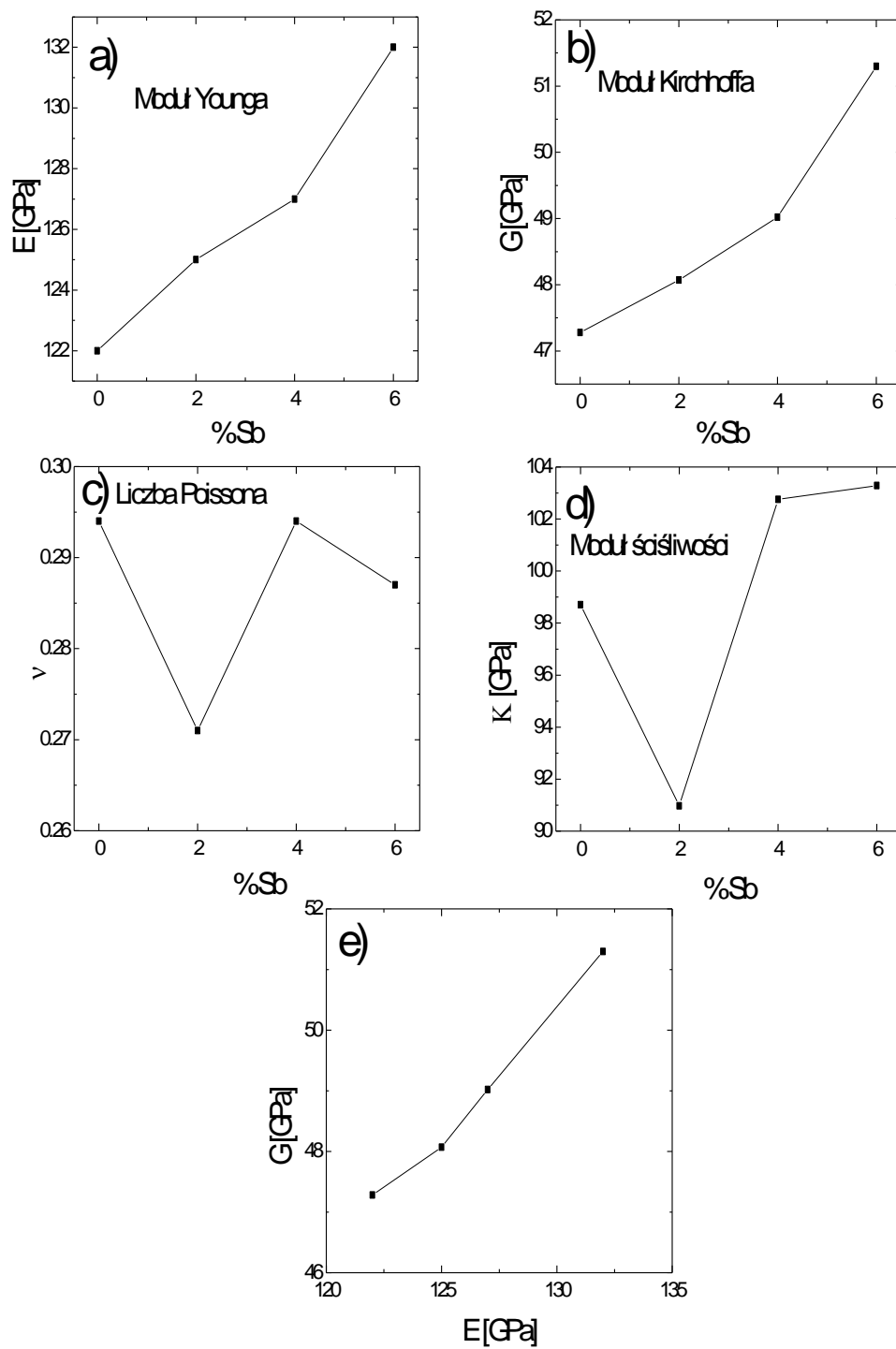
E – moduł Younga,

G – moduł sztywności,

ν – liczba Poissona,

K – współczynnik sprężystości objętościowej.

Na rysunku 52 przedstawiono wykresy zależności modułu Younga E , modułu Kirchhoffa G i liczby Poissona ν od zawartości jonów antymonu, a także wykres związku pomiędzy modułem Kirchhoffa a modułem Younga. Wartości E i G zwiększają się wraz ze wzrostem zawartości jonów Sb^{5+} . Wzrost wartości obydwu parametrów wskazuje na zwiększenie siły wiązania między atomami (zmniejszenie długości wiązań chemicznych). Wynik ten ma uzasadnienie w wynikach badań rentgenowskich (rozdział II.2), które wykazały spadek wartości stałych sieciowych (zmniejszenie objętości komórki elementarnej) po wprowadzeniu do NKN jonów Sb^{5+} . Wartości E i G zwiększają się po wprowadzeniu manganu zarówno do czystego NKN, jak i do $\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5}(\text{Nb}_{1-x}\text{Sb}_x)\text{O}_3$ (Tabela 3), co wskazuje na wzrost siły wiązania chemicznego między atomami (zmniejszenie długości wiązań). Efekt ten jest związany ze zmniejszeniem objętości komórki elementarnej. W związku z powyższym, aby spowodować konkretne odkształcenie sprężyste w badanych materiałach należy przyłożyć naprężenie większe niż wymagane dla czystego NKN. Ponadto biorąc pod uwagę otrzymane wartości parametrów sprężystych, badane ceramiki należy zaliczyć do *materiałów sztywnych*.



Rys. 52. Zależności a) modułu Younga, b) modułu Kirchhoffa, c) liczby Poissona, d) modułu ścisliwości od zawartości Sb dla NKN i NKNS oraz e) zależność G-E

Tabela 3. Wartości E , G , ν oraz K dla NKN, NKN+0.5mol%MnO₂ i NKNS+0.5mol%MnO₂

material	E [GPa]	G [GPa]	ν	K [GPa]
NKN	122	47,28	0,294	98.7055
NKN+0.5mol%MnO ₂	124	47,44	0,300	103.3333
NKNS4+0.5mol%MnO ₂	127	49,02	0,294	102.7508
NKNS6+0.5mol%MnO ₂	132	51,29	0,287	103.2864

Podsumowanie

Bezołowiowy $\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5}\text{NbO}_3$ (NKN) jest jednym z obiecujących materiałów do zastąpienia PZT, a tworzenie roztworów stałych, w których jest on składnikiem głównym daje możliwość wzmocnienia jego właściwości.

W ramach niniejszej dysertacji, metodą tradycyjną reakcji w fazie stałej, otrzymano stosunkowo wysokiej gęstości $\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5}\text{NbO}_3$, $\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5}\text{NbO}_3+0.5\text{mol}\% \text{MnO}_2$, $\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5}(\text{Nb}_{1-x}\text{Sb}_x)\text{O}_3$ i $\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5}(\text{Nb}_{1-x}\text{Sb}_x)\text{O}_3+0.5\text{mol}\% \text{MnO}_2$, a następnie przeprowadzono ich badania pod kątem właściwości mikrostrukturalnych, strukturalnych, cieplnych, dielektrycznych, piezoelektrycznych, ferroelektrycznych i mechanicznych oraz dokonano analizy otrzymanych wyników.

Głównymi celami pracy było otrzymanie wymienionych materiałów o wysokiej gęstości, a następnie zbadanie wpływu wprowadzenia antymonu i manganu na ich właściwości. Jon antymonu Sb^{3+} posiada unikalne cechy, takie jak wysoką polaryzowalność oraz tendencję do kreowania wiązań chemicznych poprzez hybrydyzację orbitali elektronowych, co pozwoliło wzmocnić właściwości tych materiałów. Natomiast głównym zadaniem jonu manganu było wzmocnienie densyfikacji zachodzącej w procesie spiekania, co przyczyniło się do otrzymania materiału o wysokiej gęstości. Główne elementy motywacji podjęcia tego zagadnienia to dyrektywy Unii Europejskiej zalecającej ograniczenie/eliminację materiałów toksycznych z urządzeń elektronicznych, sygnalizowane w literaturze problemy z otrzymaniem NKN tradycyjną metodą reakcji w fazie stałej oraz stosunkowo niewielka liczba danych literaturowych na temat badanych materiałów.

Dla otrzymanych materiałów, wykonane zostały następujące pomiary:

1. mikrostrukturalne
2. strukturalne (rentgenowskie i ramanowskie)
3. dielektryczne (przenikalności dielektrycznej i stratności dielektrycznej)
4. właściwości termicznych (rozszerzalności termicznej i DSC)
5. właściwości piezoelektrycznych i elektromechanicznych (współczynników d_{33} i k_{33})
6. właściwości ferroelektrycznych (pętli histerezy elektrycznej napięciowych i prądowych)
7. właściwości mechaniczne.

Wymienione pomiary zostały wykonane w funkcji temperatury, częstotliwości (dielektryczne) i nacisku jednoosiowego (dielektryczne i ferroelektryczne), ostatnie wykonano po raz pierwszy dla tych materiałów.

Przeprowadzone eksperymenty technologiczne potwierdziły możliwość otrzymania badanych materiałów dobrej jakości metodą reakcji w fazie stałej. W przypadku niektórych z nich, niezbędnym było zastosowanie dodatkowo techniki prasowania na gorąco. Jednak w przeciwieństwie do technologii RTGG, technika ta nie generuje wysokich kosztów.

Wyniki badań rentgenowskich i ramanowskich wskazują, że podstawienie jonów Nb^{5+} jonami Sb^{5+} nie prowadzi do zmiany symetrii sieci krystalicznej, powoduje jedynie zmniejszenie parametrów tej sieci, co należy przypisać różnicy promieni jonowych ($r_{\text{Sb}} < r_{\text{Nb}}$). Podstawienie to powoduje najpierw nieznaczne zmniejszenie, a następnie wzrost rozmiarów ziaren. Charakter zmian rozmiarów ziaren koresponduje ze zmianami polaryzacji oraz przenikalności dielektrycznej. Dodatkowym efektem wprowadzenia jonów Sb^{5+} było wzmocnienie właściwości piezoelektrycznych i ferroelektrycznych.

Podobnie wprowadzenie jonów manganu do NKN nie powoduje zmiany symetrii sieci krystalicznej, a rozmiary ziaren ulegają zmniejszeniu przy równoczesnym wzroście liczby porów. Jednak po dobraniu na drodze eksperymentalnej optymalnej temperatury syntezy liczba porów została zmniejszona, co przełożyło się na wzmocnienie właściwości dielektrycznych (wzrost wartości przenikalności dielektrycznej i spadek wartości strat dielektrycznych) i ferroelektrycznych.

Wprowadzenie jonów manganu do $\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5}(\text{Nb}_{1-x}\text{Sb}_x)\text{O}_3$ również nie powoduje zmiany symetrii sieci, a rozmiary ziaren i liczba porów zmniejszają się. Równocześnie wzmocnieniu ulegają właściwości piezoelektryczne i ferroelektryczne.

Wyniki pomiarów dielektrycznych i ferroelektrycznych pod naciskiem jednoosiowym, wykonane po raz pierwszy dla badanych materiałów, wskazują na ich wysoką wytrzymałość mechaniczną. Wykazano, że nacisk jednoosiowy przyłożony równolegle do pola pomiarowego powoduje obniżenie wartości przenikalności dielektrycznej i polaryzacji, rozmycie pików przenikalności dielektrycznej i jego przesunięcie w stronę temperatur wyższych oraz powstanie tendencji zmiany przemiany fazowej z pierwszego w drugiego rodzaju. Efekty działania nacisku zostały przedyskutowane w oparciu o „twardnienie” miękkiego modu ferroelektrycznego, redukcję gęstości domen 90° (ścian domenowych) oraz „zamocowania” (ang. *clamping*) ścian domenowych w wyniku działania nacisku.

Badania właściwości mechanicznych wykazały wzrost wartości parametrów sprężystych, co należy wiązać ze zmniejszeniem długości wiązań chemicznych, będących efektem zmniejszenia rozmiaru komórki elementarnej po wprowadzeniu do NKN jonu Sb^{5+} . Wysokie wartości wymienionych parametrów pozwoliły zaliczyć badane ceramiki do materiałów sztywnych.

Przeprowadzone eksperymenty wskazują na pozytywny wpływ wprowadzenia jonów manganu na proces densyfikacji. Badania rentgenowskie, dielektryczne i termiczne (DSC) pokazały, że badane materiały posiadają czystą strukturę perowskitu o symetrii rombowej w temperaturze pokojowej. Badania te wskazały również na istnienie w tych materiałach sekwencji przemian fazowych rombowa-tetragonalna-regularna, a temperatury tych przemian obniżają się zarówno po wprowadzeniu do NKN jonów Sb^{5+} , jak i jonów manganu do $\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5}(\text{Nb}_{1-x}\text{Sb}_x)\text{O}_3$. Temperatury wymienionych przemian wyznaczone różnymi technikami pomiarowymi dobrze korespondują ze sobą.

Wyniki badań efektów wprowadzenia antymonu zostały przeanalizowane w oparciu o różnicę promieni jonowych oraz elektroujemności jonów Nb^{5+} i Sb^{5+} . Natomiast prawdopodobieństwo zamieszczenia jonów manganu w podsieci *A* lub *B* zostało przedyskutowane w oparciu o różnicę promieni jonowych i ładunków tego jonu w stosunku do jonów macierzystych. Przedstawiono również prawdopodobny scenariusz procesu kompensacji ładunku po wprowadzeniu tego jonu (powstawanie luk kationowych i wakansów tlenowych).

Reasumując, można stwierdzić, że przedstawione w niniejszej rozprawie „manipulowanie” szeroko pojętą strukturą krystaliczną (w tym wartościami parametrów sieciowych) poprzez zmianę warunków technologicznych otrzymywania niobianu sodowo-potasowego oraz modyfikację jego składu chemicznego to stosunkowo proste, nie kosztochłonne i skuteczne sposoby wzmocnienia jego właściwości.

Literatura

- [1] Buszmanov BN., Chromov JA. *Fizyka ciała stałego*. WNT, Warszawa (1973)
- [2] Pampuch R. *Zarys nauki o materiałach*. PWN, Warszawa (1977)
- [3] Wójcik K. *Wpływ defektów sieci krystalicznej na właściwości optyczne i fotoelektryczne niektórych materiałów o strukturze perowskitu*. Uniwersytet Śląski, Katowice (1990)
- [4] Prisiedskiy V.V., Komarov V.P., Panko T.F., Dobrikov A.A., Klimov V.V. *Dokl. A.N. SSSR, Chimiya*, **247**, 3630 (1978)
- [5] Dobrikov A.A., Presniakova O.V. *Izdat. A.N. SSSR, Neorg.Matieraly.*, **17**, 2239 (1981)
- [6] Krajewski T. (praca zbiorowa). *Zagadnienia Fizyki dielektryków*. WKŁ 1970.
- [7] Ibach H., Lüth . *Fizyka ciała stałego*. PWN , Warszawa, (1966)
- [8] Chelkowski A. *Fizyka dielektryków*, PWN, Warszawa (1993)
- [9] Krajnik NN., Smoleński GA. *Ferroelektryki i antyferroelektryki*. PWN, Warszawa (1968)
- [10] Potnis Prashant R., Tsou Nien-Ti, Huber John E. A Review of Domain Modelling and Domain Imaging Techniques in Ferroelectric Crystals. *Materials*, **4**, 417 (2010)
- [11] Kumar R.Mohan, Muralidharan R., Babu D. Rajan, Rajendran K.V., Jayavel R., Jayaraman D., P. Ramasamy D.P. Growth and characterization of l-lysine doped TGS and TGSP single crystal., *Journal of Crystal Growth*, **229**, 568 (2001)
- [12] Acosta M., Novak N., Rojas V., Patel S., Vaish R., Koruza J. , Rossetti G.A. Rödel J. BaTiO₃-based piezoelectrics: Fundamentals, current status, and perspectives. *Appl. Phys. Rev.* **4**, 041305 (1-5) (2017)
- [13] Ortega N., Kumar A., Scott J.F., Chrisey D.B., Tomazawa M., Kumari S., Diestra D.G.B., Katiyar R.S. Relaxor-ferroelectric superlattices: high energy density capacitors. *J. Phys. Condens. Matter.* **24** 445901 (2012)
- [14] Surowiak Z., Bochenek D., Modyfikowanie składu chemicznego elektroceramiki PZT. *Materiały ceramiczne*, **4** (2004)
- [15] G. A. Smoleński. Physical phenomena in ferroelectrics with diffuse phase transitions. *J. Phys. Soc. Jpn. Suppl.* **28**, 26 (1970)
- [16] Suchanicz J., *Właściwości dielektryczne i przemiany fazowe tytanianu sodowo-bizmutowego Na_{0.5}Bi_{0.5}TiO₃ i roztworów stałych na jego bazie*. Wydawnictwo Naukowe Akademii Pedagogicznej, Kraków (2004)

- [17] Egerton L., Dillon M. Piezoelectric and dielectric properties of ceramics in the system potassium-sodium niobate. *J.Am.Cer.Soc.*, **42**, 438 (1959)
- [18] Tennery V.J., Hang K.K.W. Thermal and x-ray diffraction studies of NaNbO_3 - KNbO_3 system. *J.Appl.Phys.*, **39**, 4749 (1968)
- [19] Dai Y.J., Zhang X.W., Chen K.P. Morphotrophic phase boundary and electrical properties of $\text{K}_{1-x}\text{Na}_x\text{NbO}_3$ lead-free ceramics. *Appl.Phys.Lett.*, **94**, 042905 (2009)
- [20] Guo Y.P., Kakimoto K., Ohsato H. Phase transitional behavior and piezoelectric properties of $\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5}\text{NbO}_3$ - LiNbO_3 ceramics. *Appl.Phys.Lett.*, **85**, 4121 (2004)
- [21] Wang K., Li J.F. Domain engineering of lead-free Li-modified (K,Na) NbO_3 polycrystals with highly enhanced piezoelectricity. *Adv.Funct.Mater.*, **20**, 1924 (2010)
- [22] Wang K., Li J.F., Zhou J.J. High normalized strain obtained in Li-modified (K,Na) NbO_3 lead-free piezoceramics. *Appl.Phys.Exp.*, **4**, 061501 (2011)
- [23] Li J.-F., Wang K., Zhu F.-Y., Cheng L.-Q., Yao F.-Z. (K,Na) NbO_3 -based lead-free piezoceramics: fundamental aspects, processing technologies and remaining challenges. *J.Am.Cer.Soc.*, **96**, 3677-3696 (2013); Jaffe B., Cook W.R. *Ferroelectric Ceramics*, Academic Press, New York (1971)
- [24] Wu J., Xiao D., Zhu J. Potassium-sodium niobate lead-free piezoelectric materials: past, present and future of phase boundaries. *Chem. Rev.*, **115**, 2559 (2015)
- [25] Shiratori Y., Magrez A., Paithan C. Particle size effect on the crystal structure symmetry of $\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{NbO}_3$. *J.Europ.Cer.Soc.*, **25**, 2075 (2005)
- [26] Jaeger R.E., Egerton L. Hot pressing of potassium-sodium niobates. *J.Am.Cer.Soc.*, **45**, 209 (1962)
- [27] Park H.Y., Seo I.T., Choi M.K., Nahm S., Lee H.G., Kang H.W., Choi B.H. Microstructure and piezoelectric properties of the CuO-added lead-free piezoelectric ceramics. *J.Appl.Phys.*, **104**, 034103 (2008)
- [28] Lin D.M., Kwok K.W., Tian H.Y., Chan H.W.L.W. Phase transitions and electrical properties of (Na $_{1-x}$ sintering ai., *J.AmCer.Soc.*, **90**, 1458 (2007)
- [29] Lin D.M., Kwok K.W., Lam K.H., Chan H.L.W. Structure, piezoelectric and ferroelectric properties of Li- and Sb-modified $\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5}\text{NbO}_3$ lead-free ceramics. *J.Phys. Appl.Phys.*, **D40**, 3500 (2007)
- [30] Suchanicz J. *Bezołowiowe tytaniany ferroelektryczne*. Kraków, Wydawnictwo Uniwersytetu Pedagogicznego (2016)

- [31] Hollenstein E., Davis M., Damjanovic D., Setter N. Piezoelectric properties of Li- and Ta-modified $K_{0.5}Na_{0.5}NbO_3$ ceramics. *Appl.Phys.Lett.*, **87**, 182905 (2005)
- [32] Zhen Y.H., Li J.-F. Normal sintering of (K,Na) NbO_3 -based ceramics: influence of sintering temperature on densification, microstructure, and electrical properties. *J.Am.Cer.Soc.*, **89**, 3669 (2007)
- [33] Suchanicz J., **Faszczywy I.**, Sitko D., Kusz J., Zubko M., Antonova M. Sternberg A., Hofmeister W. Structural, thermal, dielectric and ferroelectric properties of $Na_{0.5}K_{0.5}NbO_3$ and $Na_{0.5}K_{0.5}NbO_3+0.5mol\%MnO_2$ ceramics. *Phase Transitions*, **87**, 992-1001 (2014)
- [34] Suchanicz J., **Faszczywy I.**, Klimkowski G., Lewczuk U., Karpierz M., Sternberg A. Influence of compressive stress on dielectric and ferroelectric properties of the $Na_{0.5}K_{0.5}NbO_3$, $Na_{0.5}K_{0.5}(Nb_{0.94}Sb_{0.06})O_3$ and $Na_{0.5}K_{0.5}(Nb_{0.94}Sb_{0.06})O_3+0.5\%MnO_2$ ceramics. *Ferroelectrics*, **455**, 136- 141 (2013)
- [35] Suchanicz J., **Faszczywy I.**, Czaja P., Kusz J., Zubko M. Effect of Sb and MnO_2 -doping on phase transitions, crystal structure, thermal, dielectric, ferroelectric and piezoelectric properties of $Na_{0.5}K_{0.5}NbO_3$ ceramics. *Archives of Metallurgy and Materials*, **63**, 633-639 (2018)
- [36] Suchanicz J., Konieczny K., **Faszczywy I.**, Karpierz M., Lewczuk U., Klimkowski G., Antonova M., Sternberg A. Sb effect on structural, dielectric and ferroelectric properties of $Na_{0.5}K_{0.5}NbO_3$ ceramics. *Ferroelectrics*, **479**, 8-14 (2015)
- [37] Buixaderas E., Nuzhnyy D., Gregora I., Kamba S., Berta M., Malic B., Kosec M. Lattice dynamics and phase transitions in $KNbO_3$ and $Na_{0.5}K_{0.5}NbO_3$ ceramics. *IEEE Transactions on Ultrasonics, Ferroelectric and Frequency Control*, **56**, 1843 (2009)
- [38] Suchanicz J., **Faszczywy I.**, Sternberg A. Uniaxial stress dependence of the dielectric and ferroelectric properties of the $Na_{0.5}K_{0.5}NbO_3$ and $Na_{0.5}K_{0.5}NbO_3+0.5\%MnO_2$ ceramics. *Phase Transitions*, **86**, 251-259 (2013)
- [39] **Faszczywy I.**, Suchanicz J., Kruzina T.V., Maslanka T., Ingwer – Żabowska M., Piekarczyk W., Handke B., Jelen P., Sokolowski M. The uniaxial pressure dependence of dielectric properties of $Na_{0.5}K_{0.5}(Nb_{0.96}Sb_{0.04})O_3+0.5\%MnO_2$ ceramics. *Ferroelectrics*, **464**, 101-106 (2014)
- [40] Shulavov L.A., Sienietoelastiki. *Izv.Ak.Nauk SSSR, Seria Fiz.*, **43**, 1554 (1979)
- [41] Lupascu D.C., Genenko Y.A., Balke E. Aging in ferroelectrics. *J.Am.Cer.Soc.*, **89**, 224 (2006)

- [42] Adamczyk-Habraiska M. Synteza i badania właściwości ceramiki $\text{BaBi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$. Uniwersytet Śląski, Katowice (2012)
- [43] Genenko Y.A., Glaum J., Hoffmann, Albe K. Mechanisms of aging and fatigue in ferroelectrics. *Mat.Sci.Eng.B.*, **192**, 52-82 (2015).
- [44] Genenko Y.A., Lupascu D.C. Drift of charged defects in local fields as aging mechanism in ferroelectrics. *Phys.Rev.B*, **75**, 184107 (1-10) (2007).
- [45] Molak A., Suchanicz J. Electric properties of $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$ ceramic under axial pressure. *Ferroelectrics*, **189**, 53-59 (1996).
- [46] Suchanicz J., Sitko D., Kim-Ngan N.-T.H, Balogh A.G. Electric properties of soft PZT ceramics under combined electric and mechanic fields. *J.Appl.Phys.*, **104**, 0941106 (1- 4) (2008).
- [47] Koralewski M., Stankowska J., Iglesias J., Gonzalo J.A. The effect of uniaxial pressure on the ferroelectric phase transition of TGSe crystals. *J.Phys.Cond.Matter*, **8**, 4079 (1996)
- [48] Molak A. Athermal martensitic behavior enhanced in sodium niobate by Mn dopant and axial compression. *J.Phys.Cond.Matter*, **9**, 11263 (1997)
- [49] Koralewski M., Molak A. Effect of uniaxial pressure on the ferroelectric phase transition in $\text{Pb}_5\text{Ge}_3\text{O}_{11}$. *J.Phys.Cond.Matter*, **11**, 1341 (1999)
- [50] Suchanicz J. Axial pressure effect on a phase transition nature and ferroelectric properties of single crystal $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$. *J.Phys.Chem.Solids*, **62**, 1271 (2001).
- [51] Suchanicz J., Mercurio J.P., Said S., Garbarz-Glos. Effect of axial pressure on electric properties of Pb-modified $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$ ceramic. *Phys.stat.sol.*, (a) **193**, 179 (2002)
- [52] Suchanicz J., Sitko D. Uniaxial stress dependence of the dielectric properties of barium titanate single crystals. *Phase Transitions*, **89**, 986 (2016)
- [53] Perez Jubindo M. A. , Tello M.J., Fernandez J. A new method for measuring the ferroelectric behaviour of crystals at low frequencies. *J. Phys. D: Appl. Phys.*, **14**, 2305-20 (1981).
- [54] Dudek J. (praca zbiorowa). Technologia, właściwości i zastosowanie ceramiki ferroelektrycznej. Katowice, Uniwersytet Śląski, 1985.
- [55] Berlincourt D., Jaffe H. Elastic and piezoelectric coefficients of single crystal barium titanate. *Phys.Rev.*, **1**, 143 (1958)
- [56] Suchanicz J., Kluczevska K., Czaja P., Kania A., Konieczny K., Handke B., Sokolowski M., Trubitsyn M.P., Kruzina T.V. The influence of electric poling on structural, thermal,

dielectric and ferroelectric properties of $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$ ceramics. *Cer.Inter.*, **43**, 17194 (2017)

- [57] Suchanicz J., Kania A., Czaja P., Budziak A., Niewiadomski A. Structural, thermal, dielectric and ferroelectric properties of $\text{K}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$ ceramics. *J.Eur.Ceram.Soc.*, **38**, 567-574 (2018).
- [58] Hennicke H.W., Pampuch R., Piekarczyk J. The determining the elastic constants of porous zinc ferrite materials. *cfi/Ber. D.K.G.*, **59**, 227-232 (1982)

Spis publikacji autora

- [1] Suchanicz J., Klimkowski G., Karpierz M., Lewczuk U., **Faszczyński I.**, Pękala A., Konieczny K., Antonova M., Sternberg A., Influence of compressive stress on dielectric and ferroelectric properties of the $(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{TiO}_3$ ceramics, IOP Conf.Series: *Mat.Sci.Eng.*, **B49**, 012038 (2013)
- [2] Suchanicz J., Klimkowski G., Karpierz M., Lewczuk U., **Faszczyński I.**, Konieczny K., Garbarz-Glos B., Antonova M., Sternberg A., Influence of compressive stress on dielectric properties of $0.9\text{PbSc}_{0.5}\text{Nb}_{0.5}\text{O}_3$ - $0.9\text{PbLu}_{0.5}\text{Nb}_{0.5}\text{O}_3$ ceramics, *Ferroelectrics*, **463**, 78-82 (2014)
- [3] Klimkowski G., Suchanicz J., Karpierz M., Lewczuk U., **Faszczyński I.**, Konieczny K., Sitko D., Antonova M., Sternberg A., Uniaxial pressure effect on dielectric properties of $0.7\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{O}_3$ - 0.3SrTiO_3 ceramics, *Ferroelectrics*, **464**, 94-100 (2014)
- [4] Suchanicz J., **Faszczyński I.**, Sitko D., Kusz J., Zubko M., Antonova M. Sternberg A., W.Hofmeister, Structural, thermal, dielectric and ferroelectric properties of $\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5}\text{NbO}_3$ and $\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5}\text{NbO}_3+0.5\text{mol}\%\text{MnO}_2$ ceramics, *Phase Transitions*, **87**, 992-1001 (2014)
- [5] **Faszczyński I.**, Suchanicz J., Kruzina T.V., Maslanka T., Ingwer – Żabowska M., Piekarczyk W., Handke B., Jelen P., Sokolowski M., The uniaxial pressure dependence of dielectric properties of $\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5}(\text{Nb}_{0.96}\text{Sb}_{0.04})\text{O}_3 +0.5\%\text{MnO}_2$ ceramics, *Ferroelectrics*, **464**, 101-106 (2014)
- [6] Suchanicz J., **Faszczyński I.**, Klimkowski G., Lewczuk U., Karpierz M., Sternberg A., Influence of compressive stress on dielectric and ferroelectric properties of the $\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5}\text{NbO}_3$, $\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5}(\text{Nb}_{0.94}\text{Sb}_{0.06})\text{O}_3$ and $\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5}(\text{Nb}_{0.94}\text{Sb}_{0.06})\text{O}_3 +0.5\%\text{MnO}_2$ ceramics, *Ferroelectrics*, **455**, 136-141 (2013)
- [7] Suchanicz J., **Faszczyński I.**, Sternberg A., Uniaxial stress dependence of the dielectric and ferroelectric properties of the $\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5}\text{NbO}_3$ and $\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5}\text{NbO}_3 +0.5\%\text{MnO}_2$ ceramics, *Phase Transitions*, **86**, 251-259 (2013)
- [8] Suchanicz J., Konieczny K., **Faszczyński I.**, Karpierz M., Lewczuk U., Klimkowski G., Antonova M., Sternberg A., Sb effect on structural, dielectric and ferroelectric properties of $\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5}\text{NbO}_3$ ceramics, *Ferroelectrics*, **479**, 8-14 (2015)
- [9] Suchanicz J., **Faszczyński I.**, Czaja P., Kusz J, Zubko M., Effect of Sb and MnO_2 -doping on phase transitions, crystal structure, thermal, dielectric, ferroelectric and piezoelectric properties of $\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5}\text{NbO}_3$ ceramics, *Archives of Metallurgy and Materials*, **63**, 633-639 (2018)